

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 383.



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1911.



Inhaltsanzeige des 383. Bandes.

Erstes Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors: Seite

- Aschan, Ossian, Über das Champhenhydrochlorid und das Camphenhydrat. [Zweite Abhandlung über die Konstitution des Camphens.] 1
- Derselbe, Über die Einheitlichkeit der Camphene verschiedenen Ursprungs. [Dritte Abhandlung über die Konstitution des Camphens.] 39
- Derselbe, Über die stereomeren Camphensäuren. [Vierte Abhandlung über die Konstitution des Camphens.] 52

Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin:

- Fischer, Emil, und Burckhardt Helferich, Über neue synthetische Glucoside 68
- Pfeiffer, P., Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen II. Unter experimenteller Mitarbeit von B. Friedmann, Z. Goldberg, E. Pros und V. Schwarzkopf 92

Zweites und Drittes Heft.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel:

- Harries, C., Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten 157
- Derselbe und Kurt Gottlob, Über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte . 228

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität
Würzburg:

Pauly, Hermann, Untersuchungen über die Natur der
Phenolaldehyde.

- I. Pauly, H., und Richard Frh. v. Buttlar,
Die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in den
Phenolaldehyden 230
- II. Derselbe, Konrad Schübel und Karl Lockemann,
Über die Reaktionsfähigkeit der Phenol-
gruppen in den Phenolaldehyden 288

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin:

- Fischer, Emil, und Hellmuth Scheibler, Zur
Kenntnis der Waldenschen Umkehrung VI. Ver-
wandlungen der β -Aminobuttersäure 337
- Derselbe und Reinhart Groh, Darstellung einiger
Aminosäuren aus den Phenylhydrazonen der Keto-
säuren mit Aluminiumamalgam und Bereitung der
optisch aktiven γ -Aminovaleriansäure 363

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

383. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Helsingfors.

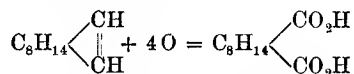
Über das Camphenhydrochlorid und das Camphenhydrat.

[Zweite Abhandlung
über die Konstitution des Camphens;]

von *Ossian Aschan*.

(Eingegangen am 26. Mai 1911.)

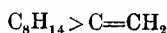
Wie in der ersten Abhandlung¹⁾ hervorgehoben wurde, entsteht die zweibasische *Camphensäure*, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ (früher Camphencamphersäure genannt), bei der Einwirkung verdünnten Kaliumpermanganats auf Camphen bei gewöhnlicher Temperatur, also unter Bedingungen, die eine Umlagerung der Kohlenstoffkette nicht herbeizuführen pflegen, in so bedeutenden Quantitäten (rund 80 Proz. von der Gesamtmenge der gebildeten Säuren und etwa 70 Proz. sämtlicher Oxydationsprodukte), daß die einfachste Erklärung für ihre Bildung durch folgendes Schema gedeutet werden müßte:



Sie wäre also von einem Kohlenwasserstoff mit einer cyclischen Äthylenbindung herzuleiten. Dagegen steht die ältere Wagnersche Anschauung, welche die Bildung

¹⁾ Diese Annalen 375, 336 (1910).

eines Nebenproduktes, der Camphenilsäure, $C_8H_{14} > C(OH) \cdot CO_2H$, bei der Oxydation, sowie die des Camphenilons, $C_8H_{14} > CO$, bei der Ozoneinwirkung¹⁾ als mehr beweisend hinstellt, und für das Camphen die Methylenform



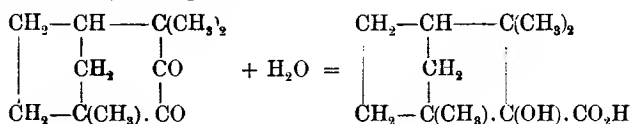
bevorzugt. Gegen diese Auffassung spricht nun die relativ kleine, nur auf etwa 10 Proz. sich belaufende Ausbeute an der Camphenilsäure; auch die Menge des Camphenilons ist bei der Ozonspaltung nicht höher als auf etwa 30 Proz. angegeben worden. Die Entstehung der Camphenilsäure — und vielleicht auch die Camphenilonbildung — könnte nun, wie ich ebenfalls hervor gehoben habe, außerdem auf eine Art Benzilsäureumlagerung zurückgeführt werden. Diese Umlagerung ist in den Fällen ohne Schwierigkeit durchführbar, in denen die Gruppe $-CO-CO-$ zwischen zwei quartären Kohlenstoffatomen liegt, wie sie z. B. in zwei Benzolkernen vorhanden sind (Beispiel: Bildung von Benzilsäure aus Benzil). Gehört die Gruppierung außerdem einem Sechsring zu, so erfolgt sie besonders leicht unter Erzeugung des stabileren Fünfringes (Beispiel: Übergang von Phenanthrenchinon in Diphenylenglykolsäure). Dieses Bestreben den Fünfring zu bilden, macht sogar in vielen Fällen die Gegenwart der beiden quartären Kohlenstoffatome unnötig. Sind nämlich negative Gruppen, wie Halogen und Sauerstoff, an den Kohlenstoffatomen vorhanden, welche mit dem Carbonylpaar verbunden sind, so erfolgt die Umlagerung ohne Schwierigkeit, wie zahlreiche Beispiele, besonders von Zincke, bei der Einwirkung von Halogenen und Alkali auf Phenole ergeben haben.

Auch in der Terpenreihe ist schon früher eine ähnliche Umlagerung beobachtet worden, nämlich von Otto Wallach²⁾ in seiner schönen Untersuchung über das Carbofenchonon, das beim Erwärmen mit Alkalien in die

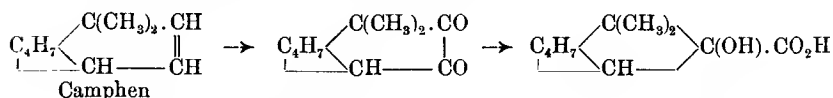
¹⁾ Harries und Palmén, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

²⁾ Diese Annalen **300**, 300 (1898); **315**, 275 (1901).

β -Fenchocarbonsäure, ein höheres Homologes der Camphenilsäure, übergeht:



Auch hier liegen zwei quartäre Kohlenstoffatome der Dicarbonylkette benachbart. In unserem Falle, bei dem die intermediäre Bildung eines Glykols und eines Diketons möglich wäre, ist zwar die Dicarbonylgruppierung zwischen einem quartären und einem tertiären Kohlenstoffatom gelegen, im Sinne des Schemas:



Die Möglichkeit der Umbildung des einen Ringkernes zum Fünfring ist aber auch hier vorhanden.

Faßt man dagegen drittens mit Moycho und Zienkowsky¹⁾ die Erzeugung der Camphensäure und der Camphenilsäure als voneinander unabhängige Reaktionen auf, so würde das Camphen ein Gemenge zweier Terpene sein, eines stärker vertretenen mit cyclischer Äthylenbindung und eines zweiten, in weit kleinerer Menge vorhandenen, das die semicyclische Äthylenbindung enthält.

Der Nachweis, ob Camphen einheitlich ist oder nicht, spielt also für die Frage über seine Konstitution eine wichtige Rolle.

Ich suchte die Entscheidung hierüber zunächst durch die Darstellung krystallisierter Derivate des Camphens zu gewinnen. Hierbei bot sich zunächst ein Vergleich des Camphenhydrochlorids mit dem Haloidäther des Borneols und Isoborneols an. Die Leichtlöslichkeit dieser Körper in nicht-hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, sowie die bei der Anwendung anderer Solvenzien, wie Methyl-

¹⁾ Diese Annalen **340**, 17 (1905).

und Äthylalkohol, auftretende Unsicherheit, ob man nach dem Umkrystallisieren, auch wenn man sich der chlorwasserstoffhaltigen Alkohole bedient, wirklich mit den ursprünglichen Körpern zu tun hatte, überzeugten mich jedoch nach einigen Versuchen, daß die Identifizierung der Produkte bzw. der sichere Nachweis, ob sie einheitlich sind, auf diesem Wege völlig illusorisch war. Es mußte daher zu Umwandlungen der genannten drei, vom Camphen sich herleitenden Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, gegriffen werden, und zwar mittelst Agenzien, bei denen Umlagerungen möglichst ausgeschlossen waren.

Die Literatur aus den letzten 20 Jahren hat uns schon mit vielen Erfahrungen in dieser Richtung bereichert. Jünger und Klages¹⁾ suchten durch die Bromierung eine Entscheidung herbeizuführen. Reyhler²⁾ schließt aus dem Schmelzpunkt und der Beständigkeit des Borneols gegen Chlorwasserstoff auf eine Verschiedenheit der Haloidäther des Borneols und Isoborneols. Eine eingehendere Untersuchung liegt von G. Wagner und Brickner³⁾ vor. Auf ein experimentelles Material gestützt, welches fußt auf der Beständigkeit des Pinenhydrochlorids im Vergleich mit der des Camphenhydrochlorids, das als mit den leicht zersetzlichen Haloidäthern des Borneols und Isoborneols identisch angesehen wird, sowie auf die Einwirkung von Silberacetat auf das Pinenhydrojodid, wird bekanntlich geschlossen, daß es nur zwei Camphen-liefernde Halogenverbindungen gäbe, nämlich die vom Typus des Pinenhydrochlorids, welche als die wahren Haloidäther des Borneols angesprochen werden, sowie andererseits die vom Typus des Isobornylechlorids und des damit gleichen Camphenhydrochlorids, womit auch der größte Teil des aus Borneol mit Phosphorchlorid entstehenden Produktes als identisch angesehen wird.

Den umfangreichsten und wissenschaftlich bedeutend-

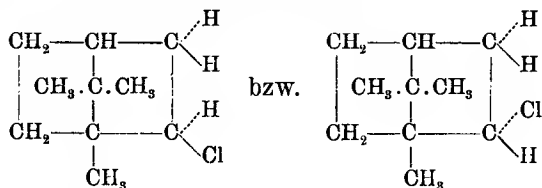
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 544 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 697 (1896).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2302 (1899).

sten Beitrag zur Chemie dieser Verbindungen hat schließlich Albert Hesse¹⁾ geliefert. Unter Anwendung von Pinenhydrochlorid und Camphenhydrochlorid stellt er daraus die entsprechenden Magnesiumhalogenverbindungen dar. Aus beiden erhält er bei der Zersetzung mit Wasser ein und dasselbe Camphan, welches inaktiv ist.²⁾ Beim Durchleiten von getrockneter Luft oder Sauerstoff durch die Lösungen der Magnesiumverbindungen und Zerlegung der entstandenen sauerstoffhaltigen Komplexe wurden Borneol und Isoborneol in wechselnden Mengen erhalten. Aus Pinenchlorhydratmagnesium erhielt Hesse 65—88 Proz. der Theorie an Borneol, dem in einigen Fällen 5—8 Proz. Isoborneol beigemischt war. Das Camphenchlorhydratmagnesium lieferte bei der Oxydation mit Sauerstoff viel weniger, nur etwa 45 Proz. von dem Alkohol. Eigentümlicherweise entstand auch in diesem Falle das Borneol in überwiegender Menge, etwa zwei Drittel, während an Isoborneol nur das übrige Drittel erhalten wurde. Aus seinen Versuchen zog Hesse den Schluß, daß Pinenchlorhydrat dasselbe Kohlenstoffskelett wie Camphenchlorhydrat hat und daß Pinen- und Camphenchlorhydrat strukturidentisch aber stereomer sind.

Bei der Betrachtung der Formeln zweier stereomer gedachten Chlorhydrate dieser Art:



wird es nicht ersichtlich, warum der eine Körper so wenig zur Chlorwasserstoffabspaltung geneigt ist, während der andere schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil in Chlorwasserstoff und Camphen zer-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 (1906).

²⁾ Vgl. Aschan, diese Annalen **316**, 230 (1901).

fällt. Während das Pinenhydrochlorid beständiger als die meisten alicyclischen Chloride mit sekundärer Stellung des Halogens ist, gibt dagegen das Hydrochlorid des Camphens das Gesamtbild eines *tertiären* Chlorids bzw. einer Verbindung, die ein tertiär gebundenes, leicht abspaltbares Wasserstoffatom dem Chloratom benachbart enthält. Aus diesem Grunde konnte ich den obigen Schlüssen, welche Hesse aus seiner so verdienstvollen Arbeit gezogen hat, niemals völlig beipflichten. Schon vor einigen Jahren war ich mit Versuchen beschäftigt, welche die Ersetzung des Chlors in dem Camphenhydrochlorid bezweckten. Durch die Einwirkung von verdünnter Kalilauge nach Wallach, bzw. von Kalkmilch, gelang es mir¹⁾, daraus einen neuen Alkohol, das Camphenhydrat, darzustellen. Die Bildung dieses Alkohols in vorzüglicher Ausbeute schien entschieden gegen die Auffassung zu sprechen, daß das Camphenhydrochlorid den Haloidäther des Isoborneols darstellt, denn in dem Falle hätte ja das Isoborneol entstehen müssen. Die Haloidäther des Borneols und Isoborneols, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die zugehörigen Chloride dargestellt, und später auch das Pinenhydrochlorid wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wegen der schon berührten leichten Veränderlichkeit der Haloidäther des Borneols und des Isoborneols beim Umkrystallisieren kamen sie zur Anwendung in rohem Zustande, wie sie aus der bei ihrer Darstellung nach Wallach angewandten Lösung in Petroläther beim Verdunsten und Absaugen der letzten Mutterlauge resultierten. Das Pinenhydrochlorid war dagegen mehrmals umkrystallisiert. Folgendes wurde gefunden:

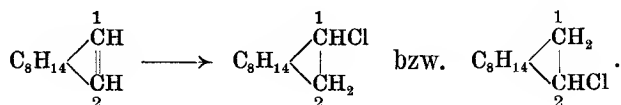
Wie das Camphenhydrochlorid, und ebenso leicht wie dieses, wurden auch die aus dem Borneol und dem Isoborneol erhaltenen Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, angegriffen. Es zeigte sich nur in einer Hinsicht eine Verschiedenheit. Während das Chlorid aus Borneol, dessen Schmelzpunkt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1092 (1908).

übrigens nach dem Umkrystallisieren niemals unter 158° gefunden wurde, mit Alkalien in der genannten Art in das Camphenhydrat übergang, ohne daß sich Camphen mehr als nur spurenweise bildete, erhielt man bei zwei übereinstimmenden Versuchen mit verschiedener Darstellung des Rohmaterials aus dem Chlorid vom Isoborneol nur wenig Camphenhydrat, während der größte Teil desselben in Camphen übergang. Das aus Camphen erhaltene Camphenhydrochlorid (dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren ich höchstens bei $149\text{--}150^{\circ}$ liegend gefunden habe) nahm hingegen, in bezug auf die Camphenbildung, beim Verrühren mit der 2prozentigen Kalilösung eine Mittelstellung ein. Da bei der Einwirkung der *schwach alkalischen Lösung* Umlagerungen unwahrscheinlich waren, welche unter Versetzung des Chloratoms *vor* dem Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl verlaufen wären, so scheint aus dem Obigen hervorzugehen, daß das nicht umkrystallisierte *Camphenhydrochlorid ein Gemenge zweier Chloride*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, darstellt, von denen die eine gegen wäßrige Kalilösung beständige Form, sie mag *α -Camphenhydrochlorid* heißen, welche in größerer Menge vorhanden ist, in Camphenhydrat übergeht, wogegen die zweite Komponente, sie mag *β -Camphenhydrochlorid* heißen, in Camphen und Chlorwasserstoff gespalten wird. Andeutungen dieser Art hat auch Hesse¹⁾ gefunden. Dagegen dürfte das aus dem Borneol erhältliche Chlorid, welches wegen seines konstanten und hohen Schmelzpunktes das Zeichen der Einheitlichkeit trägt und nur sehr kleine Mengen Camphen beim Verrühren mit verdünntem Kali liefert, in überwiegender Menge aus dem *α -Camphenhydrochlorid* bestehen. Schließlich hätten wir in dem Chlorid aus Isoborneol, welches bei der Behandlung viel Camphen liefert, hauptsächlich mit dem leichter zersetzlichen *β -Camphenhydrochlorid* zu tun. Sowohl das *α -* wie das *β -Chlorid*

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1136 (1906); vgl. Moycho und Zienkowski, diese Annalen **340**, 17 (1905).

zeigen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit — Abgabe von Chlorwasserstoff schon beim Benetzen mit Wasser — den Charakter tertiärer Terpenchloride und könnten aus dem Grunde keine direkten Abkömmlinge der beiden stereoisomeren sekundären Alkohole, des Borneols und Isoborneols, darstellen. Ob die beiden Chloride strukturidentisch und stereomer sind oder nicht, darüber läßt sich nichts Bestimmtes sagen. Jedoch braucht man meiner Ansicht nach, um ihre Bildung zu erklären, keineswegs zu der Annahme zu greifen, daß sie zwei verschiedenen Camphenen entstammen. Zur Erklärung ihrer Existenz würde schon Stereoisomerie genügen. Bei Strukturverschiedenheit käme eine ungleiche Art der Anlagerung an derselben Äthylenbindung in Frage:

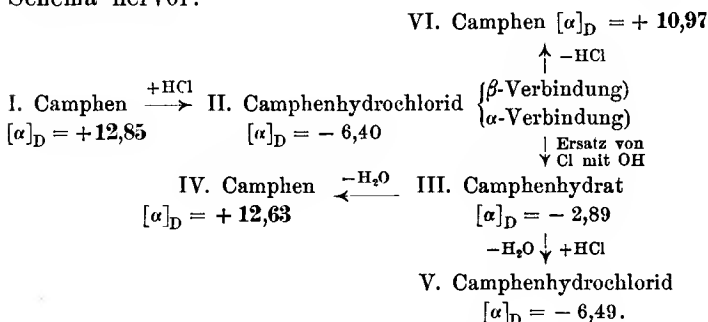


Daß die beiden supponierten Camphenhydrochloride sich nicht aus verschiedenen Camphenen herleiten, zeigen die folgenden optischen Bestimmungen. Von Terecamphen (I) ausgehend, welches aus dem Hydrochlorid des amerikanischen Terpentinöls beim Erhitzen mit Basen erhalten worden war, wurde das Hydrochlorid (II) dargestellt, und dieses mit 2 prozentiger Kalilauge bei 60—80° verrührt. Dabei wurde der größte Teil (das α -Hydrochlorid) in Camphenhydrat (III) übergeführt und daraus durch Kochen mit Eisessig, der wasserabspaltend wirkt (vgl. unten), das zugehörige Camphen (IV) gewonnen. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in der Kälte auf das in Benzol gelöste Camphenhydrat wurde ferner das Hydrochlorid (V) zurückgewonnen, dessen Drehung mit der des ursprünglichen Hydrochlorids völlig übereinstimmte; offenbar wirkt auch der Chlorwasserstoff zuerst wasserabspaltend und lagert sich erst dann an das entstandene Camphen an, das mit dem ursprünglichen identisch ist, unter Bildung des als

Rohmaterial angewandten Gemenges von α - und β -Hydrochlorid.

Ein kleinerer Teil (das β -Hydrochlorid) des ursprünglichen Camphenhydrochlorids wurde dagegen durch die Kalilösung direkt in Camphen (VI) und Chlorwasserstoff gespalten.

Für sämtliche oben genannten Körper wurde die Drehung bestimmt. Das Resultat geht aus folgendem Schema hervor:

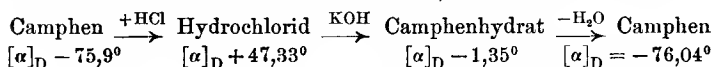


Wie ersichtlich, ist die Drehungsänderung des Camphens in der Reihe I—IV gar keine bzw. eine nur unbedeutende. Da bekanntlich strukturelle Umlagerungen optisch aktiver Körper mit einer bedeutenden Änderung der Drehungskonstante verbunden sind, so scheint mir hieraus hervorzugehen, daß *die Verwandlung des Camphens in das Hydrochlorid sowie in das Camphenhydrat und vice versa ohne Umlagerung der Kohlenstoffkette stattfindet.*

Da auch das Camphen VI, obwohl seine Bildung über die supponierte zweite Komponente (das β -Camphenhydrochlorid) geht, in seiner Drehung, wenn auch nicht völlig, so jedoch ziemlich genau mit der des als Rohmaterial angewandten Camphens übereinstimmt, so scheint auch hierin ein Argument für die Auffassung vorzuliegen, daß *das ursprüngliche Camphen*, abgesehen von Verunreinigungen mehr zufälliger Art, *einheitlich gewesen ist.*

Bei einem stark aktiven, linksdrehenden Camphen aus dem sibirischen Fichtennadelöl beobachtete ich das

ähnliche Verhalten, sofern es sich auf das Hydrochlorid, das Camphenhydrat und das daraus regenerierte Camphen, welche diesmal untersucht werden, bezieht:



Ich habe eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt, um die beiden Komponenten des Camphenhydrochlorids voneinander völlig zu trennen. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther läßt sich nur die beständigere, etwas schwerer lösliche α -Komponente reinigen, doch gelingt dies nicht in allen Fällen. Diese Komponente bildet offenbar das Material, welches bei den früheren Untersuchungen von Jünger und Klages, von Reyckler sowie von Albert Hesse zur Anwendung gekommen ist, da diese Forscher mit den umkrystallisierten Chloriden arbeiteten. In racemischer bzw. fast völlig racemisch-inaktiver Form habe ich gewöhnlich für diese Komponente den Schmelzpunkt $150-151^\circ$ gefunden. In stark aktiver Form, wie das Chlorid aus dem natürlichen l-Borneol erhalten wird, schmilzt es nach einem Umkrystallisieren bei $157-158^\circ$. Dagegen schmilzt das nicht umkrystallisierte Gemisch der Camphenhydrochloride, ziemlich unabhängig von ihrer Abstammung, viel niedriger. Ich habe Schmelzpunkte von $118-132^\circ$ und 140° erhalten. Bei allen wird im Momente des Schmelzens Chlorwasserstoff, manchmal stürmisch, abgegeben.

Anilin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur zunächst schnell, wenn noch β -Verbindung vorhanden ist, dann langsamer auf das Gemenge ein. Allmählich wird auch die α -Verbindung zerlegt.

Bei den Versuchen, durch eine partielle Spaltung die Komponenten zu trennen, wurde ferner eine bei der Camphenhydratdarstellung gemachte Beobachtung bestätigt, daß die rohen Chloride, und besonders die Chloride von Borneol bzw. Isoborneol in geringer Menge noch einen dritten Bestandteil enthalten, welcher gegen verdünnte Kalilauge bei Temperaturen bis auf $80-90^\circ$

beständig ist. Aus diesem Grunde sind die höher (über 180°) siedenden Fraktionen des rohen Camphenhydrats oft stark chlorhaltig. Wurde letzteres nämlich aus den Haloidäthern des Borneols bzw. Isoborneols dargestellt, so war es von dieser Beimengung, trotz Umdestillieren oder Sublimieren, äußerst schwer zu reinigen. Von Anilin wird diese Verunreinigung bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber beim Erhitzen. Auch alkoholisches Kali greift sie beim Sieden allmählich an und zersetzt sie schließlich fast vollständig. Schon Wagner und Brickner¹⁾ führten die Existenz dieses Körpers an, glaubten aber, daß er aus Pinenehydrochlorid besteht, was aber in Hinblick auf die erwähnte Zerlegung durch Anilin und kochendes alkoholisches Kali unmöglich ist. Sollte hier etwa das Stereomere des Pinenehydrochlorids vorliegen, welches dem Isoborneol entspricht?²⁾

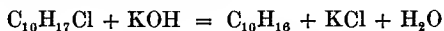
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2307 (1899).

²⁾ An dieser Stelle sei die Auffassung berichtigt, welche überall in der Literatur (vgl. u. a. Wagner und Brickner, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2305 [1899]) zu finden ist, nämlich daß Isoborneol durch „große Neigung zur Wasserabspaltung ausgezeichnet ist, im Borneol dagegen die Elemente des Wassers sehr fest gebunden sind“. Aus den folgenden Versuchen, bei denen je 10 g in 7 ccm Benzol aufgelöstes Borneol und Isoborneol während 8 Stunden bei 110—115° mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure von 15 Gew.-Proz. im Einschlußrohr geschüttelt werden und die Menge des nicht zersetzten Alkohols bestimmt wurde, geht hervor, daß der Unterschied in der Abspaltbarkeit des Wassers keineswegs so bedeutend ist, wie obiges Zitat angibt. Das Ergebnis war folgendes:

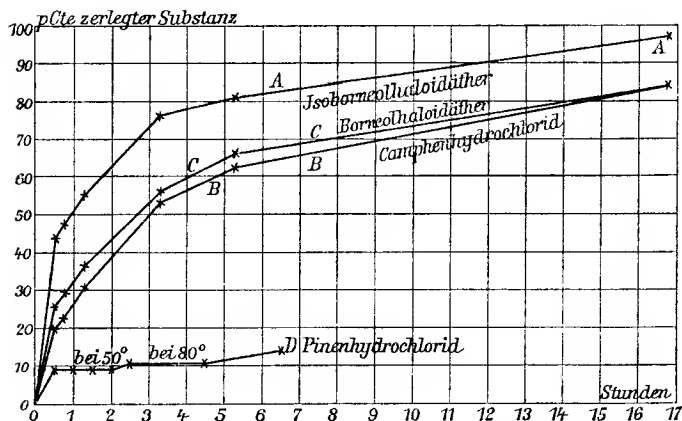
| | |
|------------|------------------------------------|
| Angewandt: | Am Ende des Versuches rückständig: |
| Borneol | 79,4 Proz. |
| Isoborneol | 19,4 „ |

Man ersieht, daß der Unterschied in der Beständigkeit zwar vorhanden ist, daß er aber nur graduell ist. Bei der angegebenen Temperatur hätte man, aus den Angaben der Literatur zu schließen, erwartet, daß das Isoborneol vollständig zerlegt worden wäre. Ein Fünftel ist noch unzersetzt, während vom Borneol ein Fünftel zerlegt ist.

Da es nicht gelang, die zweite, die β -Komponente des Camphenhydrochlorids zu isolieren, mußte ich den Nachweis desselben, bzw. daß mehrere Komponenten in diesem wie auch in den rohen Chloriden aus Borneol und Isoborneol vorhanden sind, in anderer Weise führen. Eine Methode, die dies gestattete und zugleich eine quantitative Schätzung der Komponenten zuließ, fand ich in der Einwirkung überschüssigen alkoholischen Kalis von etwa halbnormaler Stärke bei 50° auf die Chloride. Aus den Lösungen wurden von Zeit zu Zeit Proben herausgenommen, welche mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure titriert wurden. Dadurch konnte der Verbrauch an Kali bei der Zersetzung:



gemessen werden. Das folgende Diagramm, worin *A* das Chlorid aus Isoborneol, *B* das Camphenhydrochlorid und *C* das Bornylchlorid darstellt, zeigt das Verhalten dieser



Körper unter Einwirkung des Reagenses bei 50°; unter *D* ist noch das Verhalten des gereinigten Pinenhydrochlorids angefügt, wie es sich anfangs bei 50°, später bei 80° zeigte.

Die Untersuchung ergibt, daß der rohe Haloidäther des Isoborneols etwa 60—70 Proz. einer leichter zersetz-

lichen Verbindung (β -Camphenhydrochlorid) enthält, welche in kurzer Zeit, schon fast vollständig während der ersten Stunde, zerlegt wird. Die zweite Verbindung (das α -Hydrochlorid), welche zu etwa 25 Proz. vorhanden ist, wird ganz allmählich gespalten. Dies stimmt mit dem Verhalten desselben Chlorides bei dem Verrühren mit verdünnter Kalilauge überein, wobei es größtenteils in Camphen übergeht. In dem rohen *Haloidäther des Borneols* sowie dem rohen *Camphenhydrochlorid* haben wir es ebenfalls mit einem Gemenge zu tun, das eine weit kleinere Menge des leicht zersetzlichen Chlorids enthält. Die Kurve für *B* und *C* endigt aus räumlichen Gründen bei einer Zeit von etwa 17 Stunden mit etwa 85 Proz. zersetzter Substanz; wir können zufügen, daß die Zersetzung nach weiteren 12 Stunden 91,5 Proz. für *B* und 89,7 Proz. für *C* erreicht hatte. Trotz einem Überschuß von Kali waren also nach etwa 30 Stunden 8,5 bzw. 10,3 Proz. der Chloride unzersetzt, was auf das Vorhandensein des oben erwähnten dritten, viel beständigeren Chlorids zurückzuführen ist.

Das mehrmals umkrystallisierte *Pinenhydrochlorid* enthält seinerseits etwa 10 Proz. eines leichter zersetzlichen Chlorids, daß aus einer Mischung von etwa gleichen Teilen β -Camphenhydrochlorid und α -Camphenhydrochlorid bestehen könnte. Wir sehen, daß die Zersetzung trotz der auf 80° erhöhten Temperatur und dem großen Überschuß an Kali nachher kaum noch fortschreitet. Dem entspricht auch das Verhalten dieses Chlorids zu 2 prozentiger Kalilauge bzw. Kalkmilch.

Dieses Verhalten erweckte von vornherein ein erhebliches Interesse, da man dabei die Bildung von Borneol zu erwarten hätte, wenn die allgemein verbreitete Ansicht richtig war, daß dieses Chlorid den wahren Haloidäther des Borneols ausmacht. Es zeigte sich dem Obigen entsprechend, daß unterhalb 100° eine nur minimale Einwirkung, welche den Kurventeil bis zum ersten Knick (etwa 10 Proz.) dargestellt haben mag, zu beobachten war. Beim Arbeiten in mit Rührer versehenen Auto-

klaven unter Steigerung der Temperatur auf 130—150° war die Umsetzung jedoch nach 12—20 Stunden vollständig. Auch hier war — neben etwas Camphen und einem ungesättigten Alkohol — *Camphenhydrat in nicht unbeträchtlicher Menge*, ich schätze sie jedoch nicht höher als zu etwa 40 Proz., entstanden. Nebenbei wurden kleinere Mengen von Borneol (oder Isoborneol?) gebildet.

Dieses merkwürdige Ergebnis, daß auch Pinenhydrochlorid Camphenhydrat liefert, erscheint zunächst — bei der unzweifelhaft hervortretenden Art des Camphenhydrats als tertiärer Alkohol (s. u.) — ohne Annahme von Umlagerungen als völlig unerklärlich. Meinerseits bin ich, aus Gründen, deren Auseinandersetzung an dieser Stelle zu weit führen würde, schon längere Zeit der Ansicht gewesen, daß, wenn man aus Pinenhydrochlorid zum Camphen bzw. einer mit Camphen nahe verknüpften Verbindung gelangt, dies im allgemeinen so stattfindet, daß das Pinenhydrochlorid sich zunächst in Camphenhydrochlorid umlagert, und daß die Camphenbildung stets über diesen Körper stattfindet. Die Umwandlungstemperatur des Pinenhydrochlorids in Camphenhydrochlorid liegt, wie aus einigen noch nicht publizierten Versuchen erhellt, bei etwa 130°. Auf dieselbe intermediäre Umwandlung wäre auch die Bildung des Camphenhydrats zurückzuführen, dessen Entstehung dann nicht mehr so rätselhaft ist.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, läßt sich aus der geschilderten Untersuchung, welche indes in anderer Hinsicht einige neue Gesichtspunkte ergeben hat, fast gar kein Beitrag zur Klärung der uns interessierenden Frage über die Konstitution des Camphens herausholen. Bei meinen Versuchen wie bei der ausführlichen und mit größter Sorgfalt ausgeführten Arbeit von Albert Hesse¹⁾ ist, meiner Ansicht nach, die ausgebliebene Entscheidung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 (1906).

auf die rätselhafte Umlagerungsmöglichkeit des Campherskeletts in das Camphenskelett und *vice versa*, die bei so vielen Umsetzungen dieser Gruppen hervortritt, zurückzuführen. Auch meinen eigenen Versuchen kann ich nämlich einen entscheidenden Wert nicht anerkennen.

Über die Eigenschaften des *Camphenhydrats*, dessen Bildung während der vorliegenden Untersuchung so häufig beobachtet wurde, sei noch folgendes mitgeteilt.

Das Camphenhydrat hat völlig den Charakter eines tertiären Alkohols. Überzeugend in dieser Hinsicht ist sein Verhalten gegen Säuren, welche, z. T. schon bei gewöhnlicher Temperatur, leicht Wasser abspalten. Sogar Eisessig bewirkt eine vollständige Zerlegung. Löst man das Camphenhydrat in der Kälte darin und erwärmt, so findet schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine Trübung statt und eine Camphenschicht sammelt sich auf die Flüssigkeit.

Bei der Oxydation des in Eisessig gelösten Camphenhydrats bildet sich eine kleine Menge Campher, der mittelst des Semicarbazons nachgewiesen wurde und dessen Bildung als eine sekundäre Umwandlung des mitgebildeten Camphens (s. o.) aufzufassen ist. Beim Kochen von 20 g des Camphenhydrats mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat entstand neben großen Mengen Camphen etwas Acetat, woraus 0,9 g Isoborneol isoliert werden konnten (Schmelzpunkt 211—212° in zugeschmolzenem Rohr).

Camphenhydrat läßt sich in der Weise ziemlich vollständig in Isoborneol überführen, daß man es in 2 bis 3 Tln. Eisessig löst, etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt — wobei sich die anfangs klare Lösung schon in der Kälte trübt — und dann etwa 3 Stunden auf 60—70°, wie bei der Anwendung der Methode von Bertram und Walbaum, erwärmt. Dabei findet eine Wiederauflösung der oberen Schicht sogleich statt. Nachher ließ sich ein Ester mit den Eigenschaften des Isobornylacetats isolieren, bei dessen Verseifung Isoborneol vom Schmelz-

punkt 211—212° in fast theoretischer Menge erhalten wurde. Offenbar findet die Umwandlung in Isoborneol nicht unmittelbar, sondern über intermediär gebildetes Camphen statt.

Aus diesen Versuchen scheint die tertiäre Natur des Camphenhydrats völlig gesichert. Andere Eigenschaften des Alkohols finden sich in dem folgenden beschreibenden Teil dieser Abhandlung wieder.

Experimenteller Teil.

I. Camphenhydrochlorid.

Als Rohmaterial für die *Darstellung des Camphenhydrochlorids* wurde ein Camphen angewandt, welches durch Entchlörung des Hydrochlorids vom rektifizierten *amerikanischen* Terpentinöl vermittelt Basen erhalten worden war. Die Konstanten des Camphens waren: Siedep. 159,5—160°; Schmelzp. 40,5—41,5°; $\alpha_D^{20} = +1,15^\circ$ in einer Benzollösung mit $p = 10,20$ Proz. u. $d_{20}^{20} = 0,8866$, woraus $[\alpha]_D = +12,85^\circ$ erhalten wurde.

500 g dieses Camphens wurden in 200 ccm Äther gelöst, trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und trockne Luft durchgesaugt, bis die Masse halbfest geworden war. Sie wurde nachher auf Ton gestrichen und an der Luft liegen gelassen, bis sie ganz trocken wurde. Ausbeute 513 g (gegen 633,5 berechnet); Schmelzp. 137—140°. Eine kleine, aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 142—143°.

100 g des rohen Hydrochlorids wurden mit feinst verteilter Kalkmilch, dargestellt durch Löschen von 50 g frischem Calciumoxyd mit viel Wasser und Verdünnen des Breis auf 1 Liter, bei 50° 8 Stunden lang turbiniert. Das Produkt, welches nachher mit Dampf abdestilliert wurde, stellte einen festen Körper von eigentümlichem, mentholartigem und zugleich fischähnlichem Geruch dar, der indes noch chlorhaltig war. Da die weiße Masse

sich ohne Abgabe von Chlorwasserstoff destillieren ließ — sie ging größtenteils bei 202—208° über — wurde, um die Verschiedenartigkeit festzustellen, eine Probe des Camphenhydrochlorids (2 Tle.) gleichfalls der Destillation unterworfen, und zwar unter Zusatz von etwas Camphen (1 Tl.), da ich zunächst glaubte, daß das erhaltene Produkt ein Gemenge von jenem Hydrochlorid und etwas daraus durch Dissoziation entstandenem Camphen wäre. Dabei stieg das Thermometer zunächst auf 160°, dann unter Abgabe von Strömen von Chlorwasserstoff langsam auf 175—178°, welche Temperatur wohl als der Dissoziationspunkt des Hydrochlorids anzusehen ist. Die Destillate waren fest und chlorhaltig. Auch die letzte Fraktion hatte einen niedrigen Schmelzpunkt (40—42°).

Der bei der Dampfdestillation erhaltene Körper zeigte nur einen Chlorgehalt von etwa 2 Proz., es war also ein neuer Körper entstanden. Um ihn chlorfrei zu erhalten, wurde das Camphenhydrochlorid mit etwas Benzol verflüssigt und die Temperatur gegen Ende der Operation auf 80—90° gesteigert. In dieser Weise wurde unter Anwendung von etwa 2 prozentiger Kali- oder Natronlösung, später auch unter Anwendung von Kalkmilch ein chlorfreies Camphenhydrat erhalten. Ich beschreibe hier nur die Darstellung des Körpers unter Anwendung von Kali.

500 g Camphenhydrochlorid werden mit 40 g Benzol verflüssigt und zunächst während 12 Stunden bei 60° mit einer Lösung von 160 g Kali in 6 Liter Wasser, dann nach Zusatz von 80 g in 200 ccm Wasser weitere 12 Stunden bei 80—90° gut durchgerührt. Nach dem Erkalten wird mehr Benzol zur Auflösung der Krystalle von Camphenhydrat zugesetzt, die Benzollösung filtriert und mit Wasser zweimal gewaschen. Bei der Destillation der mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat geklärten Lösung fängt man das Benzol bis 150°, dann etwas benzolhaltiges Camphen bis 175° auf. Die folgenden

Fractionen, welche wegen des immer steigenden Schmelzpunkts des Destillats recht schnell überdestilliert werden mußten, zeigten das folgende Gewicht, Schmelzp. (Fp.) bzw. Erstarrungspunkt (Ep.):

| | | Fp. | Ep. |
|----|--------------------|------|----------|
| 1. | 175—180° 11 g fest | — | — |
| 2. | 180—190 41 g „ | — | — |
| 3. | 190—200 79 g „ | 108° | 114° |
| 4. | 200—205 120 g „ | 128° | 133—134° |
| 5. | 205—207 105 g „ | 147° | 147—148° |

Beim Sublimieren einer Probe der Fraktion 5 wurde eine Substanz in durchsichtigen Tafeln erhalten, die bei 149° schmolz und bei 149—150° erstarrte; höher als 150—151° habe ich den Schmelzp. des Camphenhydrats niemals beobachtet.

Der Siedepunkt des reinen Camphenhydrats liegt bei 206—207,5°. Bei der Anwendung von aktivem Ausgangsmaterial ist der Alkohol aktiv. Aus dem oben aus dem Camphen mit $[\alpha]_D = +12,85$ erhaltenen Camphenhydrochlorid vom $[\alpha]_D^{20} = -6,40^\circ$ wurde ein Camphenhydrat erzeugt, das in 9,749 prozentiger Benzollösung ($\alpha_{20}^{20} = 0,8874$) die Drehung $\alpha_D^{20} = -0,25^\circ$ zeigte, woraus $[\alpha]_D = -2,89^\circ$ folgt.

Bei den obigen Angaben ist es auffallend, daß der Erstarrungspunkt immer etwas höher als der Schmelzpunkt liegt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß auch die höheren Fractionen etwas Camphen, wenn auch nur in minimaler Menge, enthalten. Dieses entweicht als leichter flüchtig, unter Trübwerden des durch Destillation erhaltenen, zähen und amorphen Camphenhydrats beim mehrtägigen Liegen an der Luft.

Da bei der Destillation des rohen Camphenhydrats mit Wasserdampf ein nicht unbeträchtlicher Teil in dem Kondenswasser aufgelöst wird, empfiehlt sich auch folgendes Verfahren zur Reinigung desselben. Man löst das beim Rühren erhaltene scharf abgesaugte und mit Wasser gewaschene Produkt in etwas mehr als dem gleichen Volum Benzol, läßt Wasser und unorganische

Produkte absitzen und destilliert das Benzol ab, wobei nur etwa 100 g der Lösung auf einmal verarbeitet werden. Nach dem Entfernen des größten Teils des Benzols nimmt man die folgenden Fraktionen auf:

| | |
|-----------|--------------------------------|
| 105—157° | 6 g (Camphen 2 g + Benzol 4 g) |
| 157—180 | 5 g (meistens Camphen) |
| 180—200 | 9 g fest |
| 200—207 | 19 g „ |
| Rückstand | 3 g „ |

Wird die Lösung abgekühlt, nachdem die Temperatur auf 105° gestiegen ist, so krystallisiert der größte Teil des Camphenhydrats, indes mit niedrigem Schmelzpunkt, aus. Am besten reinigt man es jedoch durch Destillation und nachheriges Sublimieren.

0,1206 g gaben 0,3436 CO₂ und 0,1288 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 77,92 | 77,70 |
| H | 11,69 | 11,86 |

In Alkohol und Holzgeist ist das Camphenhydrat leicht löslich. Beim Versetzen mit Wasser fällt es zunächst als dickes Öl aus, welches erst allmählich erstarrt (Unterschied vom Borneol und Isoborneol).

Durch das *Verhalten gegen Salpetersäure* läßt sich das Camphenhydrat von den letztgenannten Isomeren unterscheiden. Folgendes wurde beim Übergießen von 0,1 g der Substanzen mit 2 ccm der Säure (d = 1,4) gefunden (auch das Verhalten des Camphens wurde zum Vergleich geprüft):

1. *Camphenhydrat*: Es entsteht sogleich eine milchige Trübung. Beim Erhitzen fast auf den Siedepunkt der Säure tritt zuerst eine orangegelbe Färbung auf, später kocht die Säure unter Entwicklung roter Dämpfe auf. Auf Wasserzusatz und Neutralisieren mit Natronlauge wird eine orangegelbe Lösung erhalten.

2. *Borneol* (natürliches l-Borneol). Die Lösung bleibt klar, beim Erwärmen treten früher als bei 1. rote Dämpfe, sowie eine gelbe (nicht orangegelbe) Färbung

auf. Bei stärkerem Erhitzen wird die Reaktion nicht energischer. Beim Verdünnen mit Wasser farblose Lösung, auch auf Zusatz von Natronlauge. Deutlicher Camphergeruch bemerkbar.

3. *Isoborneol* (synthetisches). Die Flüssigkeit wird wie bei 1. trübe und färbt sich beim Erwärmen schwach orange-gelb. Eine rapide Entwicklung roter Dämpfe, wie bei 1., tritt nicht ein. Nach dem Verdünnen und Neutralisieren mit Natronlauge ist die Lösung gelb, jedoch schwacher gefärbt als bei 1.

4. *Camphen*. Die Flüssigkeit bleibt klar, wird beim Erhitzen rotgelb und entwickelt, häufig ganz plötzlich, reichliche Mengen roter Dämpfe. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren entsteht eine kräftig rotgelbe Lösung.

Das Verhalten des Camphenhydrats gegen konz. Salpetersäure ähnelt also völlig dem des Camphens. Der Alkohol wird offenbar zunächst durch die Säure in Camphen verwandelt.

Die *Spaltung beim Kochen mit Eisessig* ist für das Camphenhydrat sehr charakteristisch. 20 g des Alkohols wurden mit 50 g Eisessig übergossen, wobei er sich auflöste. Beim Erhitzen trat schon bei niedriger Temperatur Trübung ein, und eine Schicht sammelte sich auf der Flüssigkeit, welche nachher 3 Stunden lang gekocht wurde. Nach dem Zusatz von Wasser, Waschen mit Sodalösung usw. wurde eine Flüssigkeit erhalten, die zu $\frac{7}{8}$ vor 165° , und nur zu $\frac{1}{8}$ bei $165\text{--}210^{\circ}$ übergang. Die letzten Tropfen rochen deutlich nach Isobornylacetat, welches wohl sekundär aus dem Camphen entstanden war. Bei erneuter Destillation ging das Camphen bei $159\text{--}162^{\circ}$ vollständig über. Es zeigte den Schmelzpunkt $45\text{--}46^{\circ}$.

Einwirkung von Acetanhydrid und Na-Acetat auf Camphenhydrat. 20 g des letztgenannten, 40 g Acetanhydrid und 10 g trocknes Na-Acetat wurden 2 Stunden

gekocht, dann Wasser zugegeben und unter Umschütteln erhitzt, Natriumchlorid wurde zugesetzt, das Öl in der Wärme separiert, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Erhalten wurden 17 g eines bei gewöhnlicher Temperatur festen Körpers, der bei $159,5^{\circ}$ zu sieden begann und größtenteils bei $160\text{--}161^{\circ}$ übergang. Bis 165° wurden 12 g, bei 165 bis 180° 3 g aufgenommen. Rückstand über 180° 2 g, der mit alkoholischem Kali verseift und nach dem Isolieren auf Ton gestrichen wurde, wobei 0,9 g eines festen, nach Isoborneol riechenden Körpers erhalten wurden, der, aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, schneeähnliche Aggregate vom Schmelzp. 211 bis 212° (im zugeschmolzenen Rohr) lieferte und folglich Isoborneol war.

Das bis 180° übergehende Camphen gab beim Umdestillieren eine bei $159\text{--}162^{\circ}$ siedende Fraktion, die, nochmals destilliert, bei $159\text{--}161^{\circ}$ übergang und bei $44\text{--}45^{\circ}$ schmolz.¹⁾

1,7004 g des Kohlenwasserstoffs, in Benzol zu 16,8002 g aufgelöst ($p = 10,12$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8765$), drehten im 1-dcm-Rohr $\alpha_D = +1,12^{\circ}$; daraus erhält man $[\alpha]_D^{20} = +12,63^{\circ}$.

Das sind also ziemlich genau dieselben Konstanten ($[\alpha]_D = +12,85$), welche das als Ausgangsmaterial angewandte Camphen gezeigt hatte, das über sein Hydrochlorid in das Camphenhydrat verwandelt worden war (vgl. auch den theoretischen Teil).

Für das regenerierte, offenbar sehr reine Camphen

¹⁾ Über den Schmelzpunkt des Camphens liegen in der Literatur die verschiedensten Angaben vor, die zwischen 38° und 54° und sogar darüber variieren. Meiner Erfahrung nach ist 46° der richtige Schmelzpunkt für das inaktive, $50\text{--}51^{\circ}$ für das aktive Terpen. In den von mir öfters erhaltenen, höher schmelzenden Präparaten habe ich immer Isoborneol, welches offenbar isomorph mit Camphen ist und den Schmelzpunkt erhöht, bzw. Borneol aufgefunden. Niedriger schmelzende, z. B. aus ätherischen Ölen isolierte Proben, sind anderweitig verunreinigt.

erhielt Herr Dr. J. Helle, dem ich diese sowie die folgenden optischen Bestimmungen verdanke, außerdem folgende Konstanten, welche die Identität mit gewöhnlichem Camphen ergaben:

$$d_{20}^{20} = 0,8531; \quad n_D^{20} = 1,45952, \text{ woraus } MR = 43,62:$$

$$\text{Berechnet } MR = 43,53.$$

Hier schließe ich außerdem die Konstanten desjenigen Camphens an, welches bei der Camphenhydratdarstellung aus Camphenhydrochlorid (s. o.) entstanden war.

Siedep. 159,5—160,5°; Schmelzp. 43—44°; $d_{20}^{20} = 0,8579$. 1,2066 g Substanz, mit Benzol zu 12,0280 g aufgelöst ($p = 10,032$ Proz.), zeigte $d_{20}^{20} = 0,8766$, $\alpha_D^{20} = +0,96^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +10,92^\circ$.

Also auch hier eine fast völlige Übereinstimmung der Konstanten.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Camphenhydrat.

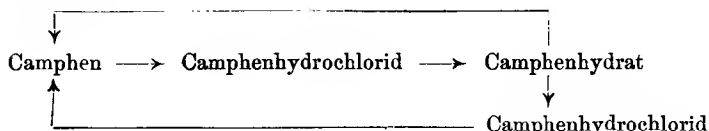
20 g des Alkohols wurden in 20 g Benzol aufgelöst und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, bis keine Einwirkung mehr zu bemerken war. Unter dem Benzol war eine ziemlich bedeutende wäßrige Schicht entstanden. Die mit Wasser gewaschene Benzollösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, und der Rückstand auf einem Tonteller an der Luft liegen gelassen. Ausbeute 22 g. Das aus Chlorwasserstoff-Methylalkohol umkrySTALLISIERTE Produkt bildete sechsseitige Blätter bzw. Sternchen, welche, von der Seite in der Flüssigkeit angesehen, X-artige Gebilde darstellten, was darauf beruht, daß die Krystalle aus zwei konkav zusammengewachsenen Kränzen von sechsseitigen schalförmigen Sternchen bestehen. Der Schmelzpunkt war, nach einigem Sintern von 149° an, 151—153,5°.

2,3516 g Substanz, welche mit Benzol zu 23,4194 g Lösung aufgelöst waren ($p = 10,041$ Proz.), zeigten $d_{20}^{20} = 0,8893$ und $\alpha_D^{20} = -0,58^\circ$, woraus $[\alpha]_D = -6,495$ erhalten wurde.

Bei der Verwandlung von Camphen in das Hydrochlorid findet also eine Umkehrung des Zeichens der

Drehung statt; das daraus erhaltene Camphenhydrat behält dann dasselbe Zeichen, welches aber bei der Wasserabspaltung wieder zu dem umgekehrten (ursprünglichen) des Camphens zurückkehrt. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff geht also das Camphenhydrat in dasselbe Camphenhydrochlorid ($[\alpha_D = -6,495$ statt $-6,402$) über, woraus der Alkohol ursprünglich entstanden war.

Unter diesen Umständen ist die Annahme gegenseitiger Umlagerungen in folgender Reihe von Verbindungen:



ziemlich wenig wahrscheinlich (vgl. den theor. Teil).

Verwandlung von Camphenhydrat in Isoborneol.

30 g Camphenhydrat wurden in eine Flüssigkeit eingeführt, erhalten durch Zusatz von 0,5 ccm Wasser zu 4 g konz. Schwefelsäure und Zugabe von 80 g Eisessig (98,7 Proz.) zu der Mischung. Dadurch wurde eine Lösung erhalten, welche der bei der Bertramschen Reaktion überhaupt gebrauchten ungefähr gleich zusammengesetzt war. Der Alkohol löste sich zunächst auf, nach ein paar Minuten trat aber Trübung ein, die sich bald beim Umschütteln — Selbsterwärmung wurde dabei nicht beobachtet — zu einer oberen Schicht absetzte, welche etwa $\frac{2}{5}$ der Flüssigkeitsmenge ausmachte. Beim Erhitzen im Wasserbade löste sich diese Schicht wieder auf, sobald 50—60° erreicht worden war; ließ man die Lösung dann wieder erkalten, so fand, wenigstens noch nicht bei 20—25°, kein neues Trübwerden statt. Nach dem üblichen Erwärmen während 3 Stunden auf 60 bis 70° war die Flüssigkeit nur wenig gefärbt. Sie wurde mit Kochsalzlösung gefällt, mit Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Dabei wurden 36 g (theor. 38,2 g für $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5O$) einer nach Iso-

bornylacetat riechenden Flüssigkeit erhalten, von der eine Probe beim Destillieren eine Anfangstemperatur des Siedens von $180-190^{\circ}$ zeigte, so daß keine oder nur höchstens minimale Mengen von Camphen vorhanden waren. Der Estergehalt wurde zu 93,0 Proz. gefunden. Bei der Verseifung erhielt man aus 15 g des Öles 12 g einer farblosen Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei $211-212^{\circ}$ im geschlossenen Rohr schmolz und daher gewöhnliches Isoborneol war.

Die bei der Bildung des Isobornylacetats auftretenden Erscheinungen berechtigen zu dem Schluß (vgl. theor. Teil), daß sie über primär entstandenes Camphen geht.

*Camphenhydrat aus dem Camphen des sibirischen
Fichtennadelöles.*

Das angewandte Camphen war von Dr. J. Helle durch mehrmalige Oxydation der Pinen-Camphenfraktion dieses ätherischen Öles, wobei das Pinen leichter angegriffen wird, dargestellt, sowie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt worden. Derselbe hat auch die Umwandlung des Camphens in den Alkohol sowie die zugehörigen physikalischen Bestimmungen ausgeführt.

Das Camphen sott, über Natrium destilliert, größtenteils bei $159-159,5^{\circ}$ und schmolz bei $47-48^{\circ}$. $d_{20}^{20} = 0,8548$, $\alpha_D^{20} = -76,33^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -89,29$. $n = 1,45952$, woraus $MR = 43,54$, berechnet $MR = 43,53$.

Zur Darstellung des Hydrochlorids wurde der flüssige, bei $159-160^{\circ}$ siedende Teil angewandt, für den $d_{15}^{15} = 0,8728$, $\alpha_D = -66,3^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -75,96^{\circ}$ bestimmt wurde. Dieses Produkt wurde in seinem vierfachen Gewicht Methylalkohol gelöst und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das auskrystallisierte Hydrochlorid wurde abgesaugt, zwischen Papier getrocknet und an der Luft liegen gelassen. Der Schmelzpunkt lag nachher im zugeschmolzenen Rohr bei 137° ; nach Umkrystallisieren aus Benzol bei $149-150^{\circ}$.

2,6478 g wurden in Benzol zu einer 13,1092 g wiegenden Lösung aufgenommen: $p = 20,19$ Proz.; $d_{15}^{15} = 0,9058$; $\alpha_D = +8,66^{\circ}$; $[\alpha]_D = +47,33^{\circ}$.

Dieses Hydrochlorid wurde mit 3 prozentiger Kalilösung, wie oben angegeben, erst bei 60°, dann bei 80° turbiniert, das Produkt in gewöhnlicher Weise durch Destillieren gereinigt und die Fraktion 196—207° des erhaltenen Camphenhydrats sublimiert.

1,4826 g desselben wurden zu 14,7280 g Benzollösung gelöst: $p = 10,067$ Proz.; $d_4^{20} = 0,8860$; $\alpha_D^{20} = -0,12^\circ$, woraus $[\alpha]_D = -1,35$. n_D^{20} für die Lösung = 1,49595 (für das angewandte Benzol $d_4^{20} = 0,8752$ und $n_D^{20} = 1,49889$). Hieraus erhält man $MR = 44,45^\circ$, berechnet für $C_{10}H_{18}O$: $MR = 45,45$.

Zur Wasserabspaltung wurden 7,5 g des Camphenhydrates mit 15 g Eisessig und 2 g Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Nachher wurde mit Natronlauge neutralisiert und mit Dampf destilliert, das Camphen in Äther aufgenommen und über Natrium destilliert. Der Siedepunkt bei 766 mm lag bei 161—163°, der Schmelzpunkt bei 49,5—51°.

1,67 g des Camphens wurden zu 16,5848 g Benzollösung gelöst: $p = 10,074$ Proz.; $d_4^{20} = 0,8773$; $\alpha_D^{20} = -6,72^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -76,04^\circ$.

Die Drehung des als Ausgangsmaterial angewandten Camphens war, wie oben angegeben, $[\alpha]_D = -75,96^\circ$.

Man sieht wieder, daß durch die Verwandlung des natürlichen stark aktiven Materials über das Camphenhydrochlorid in das Camphenhydrat und zum Camphen zurück keine Veränderung in dem Drehungsvermögen eintritt, weshalb Umlagerungen bei diesen Umwandlungen ausgeschlossen scheinen. Beim Übergang in das Hydrochlorid tritt eine starke Umkehrung des Zeichens ein. Beim Arbeiten mit linksdrehendem, natürlichem Material ist dagegen die Drehung des Camphenhydrats fast gleich Null.

Verhalten des Camphenhydrochlorids gegen alkoholisches Kali. Um nachzuweisen, ob im rohen Camphenhydrochlorid irgend ein schwerer verseifbares Chlorid vorhanden wäre, wurden 10 g desselben mit einer Lösung von 7 g Kali in 50 g 96prozentigem Alkohol 4 Stunden lang gekocht. Aus der mit Kochsalzlösung stark ver-

dünnten Lösung wurde das Unlösliche in Äther aufgenommen und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert. Dabei ging das allermeiste vor 180° über. Bei höherer Temperatur ging wenig eines Öles über, welches allerdings eine Chlorreaktion zeigte, aber auch mit Camphenhydrat gemischt war, da es danach roch.

Wie aus dem im theor. Teil angegebenen Diagramm hervorgeht, wird das Camphenhydrochlorid auch von schwächerem, überschüssigem alkoholischem Kali in etwa 17 Stunden fast vollständig zerlegt.

II. Das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Borneol.

Als Rohmaterial wurde zunächst ein von der *Fabrik Griesheim* bezogenes d-Borneol angewandt, welches als synthetisch bezeichnet worden war. Es krystallisierte in großen Tafeln und hatte den Schmelzp. $202-203^{\circ}$. Seine 10,091 prozentige Benzollösung, deren Dichte $d_{20}^{\circ} = 0,8866$ war, drehte im 1-dm-Rohr $+1,96^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D = +21,91^{\circ}$. Da reines d- bzw. l-Borneol (in Alkohollösung) eine Drehung von etwa $37,6$ hat, so enthielt das angewandte Material auch etwas von der inaktiven Form.

Das Chlorid wurde nach Wallach¹⁾ mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt. Das Produkt ließ sich aus Methylalkohol, welcher etwas Chlorwasserstoff gelöst enthielt, unter Erwärmen auflösen. Beim Erkalten schieden sich zuerst hexagonale schneeähnliche Formen aus, die bald in kleine reguläre sechseckige Blättchen übergingen. Nach dem Streichen auf Ton und kurzem Evakuieren schmolz die Verbindung, die nicht klebrig war, bei $157-158^{\circ}$.

Ein zum Vergleich aus Camphen frisch dargestelltes Camphenhydrochlorid zeigte sich, wenn es genau in derselben Weise wie das obige Produkt behandelt wurde,

¹⁾ Diese Annalen **230**, 231 (1885).

in HCl-Methylalkohol leichter löslich. Auch hier wurden zunächst hexagonale schneekrystallähnliche Gebilde erhalten, welche später teilweise in reguläre Sechsecke verwandelt wurden. Nach dem Absaugen und Evakuieren war aber der Schmelzpunkt nur 148° , außerdem war das Produkt zähe und klebrig, wie Pinenhydrochlorid. Nach der zweiten Krystallisation aus demselben Lösungsmittel hatte sich der Schmelzpunkt auf 153° bis 154° erhöht und das Präparat war etwas weniger klebrig. Nochmals umkrystallisiert, schmolz es aber wieder niedrig (bei 145°). — Durch Umkrystallisieren läßt sich also die Identität der beiden Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ nicht feststellen. Zu bemerken ist nämlich, daß das Chlorid aus dem Borneol, auch beim zweimaligen Umkrystallisieren aus HCl-Alkohol, niemals unter 157° schmolz.

142 g des rohen Chlorids wurden dann unter Zusatz von 40 g Benzol mit 32 g Kali, in 2 Liter Wasser gelöst, zuerst 6 Stunden lang bei 60° , dann 27 Stunden lang bei 80° kräftig umgerührt. Zur Verarbeitung wurde das Produkt, wie früher, in Benzol aufgelöst. Diese Lösung blieb dann aus verschiedenen Gründen mehr als $\frac{1}{2}$ Jahr und z. T. bei Sonnenwärme stehen. Als sie schließlich verarbeitet wurde, war das Camphenhydrat zum großen Teil in Camphen zerlegt worden. Bei der Destillation wurden nämlich folgende Fraktionen erhalten: 1. $158-163^{\circ}$ 63 g, 2. $163-180^{\circ}$ 24 g, 3. 180° bis 196° 4 g, 4. $196-200^{\circ}$ 1 g.

Bei zweimaligem Destillieren der Fraktionen 1 und 2 resultierte fast nur Camphen vom Schmelzp. $51-52^{\circ}$. Die Fraktionen über 180° sowie der Rückstand waren stark chlorhaltig, woraus hervorgeht, daß das Rohmaterial kleinere Mengen eines schwerer zersetzlichen Chlorids enthält. Die Fraktion 4 war in Äthylalkohol leicht löslich und wurde daraus als bald erstarrendes Öl abgeschieden. Der Schmelzpunkt nach dem Streichen auf Ton war $162-163^{\circ}$. Es liegt also weder Camphenhydrat noch Camphenhydrochlorid oder das Ausgangs-

material vor. Auch die Fraktion 3 gab, ähnlich behandelt, ein höher (bei 154—162°) schmelzendes Produkt von starkem Chlorgehalt.

Ein zweiter Versuch wurde angestellt mit l-Borneol aus sibirischem Fichtennadelöl, Schmelzp. 203—204°, dessen 10,059 prozentige Lösung in Benzol ($d_{20}^0 = 0,8860$), bei $l = 1$, $\alpha_D = -3,28$ g ergab, woraus $[\alpha]_D = -36,80^\circ$. 200 g desselben wurden wie oben in das Hydrochlorid verwandelt, wovon dann 80 g zusammen mit 25 ccm Benzol sowie 20 g Kali und 1 Liter Wasser 8 Stunden bei 60°, sowie nach Zusatz von 10 g in 10 g Wasser aufgelöstem Kali weitere 25 Stunden bei 80° stark turbiniert wurden. Das in mehr Benzol gelöste Produkt wurde nach dem Filtrieren destilliert, wobei nach dem Entfernen des Benzols folgende Fraktionen erhalten wurden:

| | |
|---------------------------|----------------------------|
| 155—170° 1,5 g (flüssig), | 196—206° 22 g (fest), |
| 170—180° 4,5 g (fest), | Rückstand 1,5 g (flüssig). |
| 180—196° 12 g („), | |

Camphen war also fast gar nicht entstanden. Sämtliche Fraktionen zeigten deutliche, die höheren eine kräftige Chlorreaktion. Auch in dem angewandten Rohprodukt war also ein schwer angreifbares Chlorid vorhanden. Die Fraktion 196—206° wurde zweimal sublimiert. Dabei wurde ein chlorfreies Produkt erhalten, welches bei 148—149° schmolz, bei 149—150° erstarrte und sämtliche Eigenschaften des Camphenhydrats zeigte. Dieser Alkohol ist also, wie bei dem Camphenhydrochlorid, das normale Produkt der Alkalihydrolyse.

Das als Rohmaterial angewandte Chlorid zeigte in 20 prozentiger Benzollösung, bei $l = 1$ und $d = 0,8778$, eine Drehung $\alpha_D = +3,98^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +22,7$. Für das Camphenhydrat wurde die Drehung leider nicht bestimmt.

Um die Eigenschaften des dem als Rohmaterial angewandten Chlorid entsprechenden Camphens kennen zu lernen, wurden 25 g des Chlorids mit ebensoviel Anilin gemischt. Nach einiger Zeit trat unter Selbsterwärmung

durch Bildung von Anilinhydrochlorid Erstarren ein. Bei nachheriger Destillation, bis die übergehenden Dämpfe 180° zeigten, Auflösen des Anilins in verdünnter Schwefelsäure, Waschen mit heißem Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid wurden 16,5 g eines Camphens erhalten, das bei $47-48^{\circ}$ schmolz und bei $158-161^{\circ}$ siedete. Die Drehung α_D in 20 prozentiger benzolischer Lösung ($d = 0,8800$) betrug $-13,1^{\circ}$ bei $l = 1$, woraus $[\alpha]_D = -74,43^{\circ}$. Das Camphen war schwach chlorhaltig und der Rückstand zeigte stärkere Chlorreaktion. Daraus geht hervor, daß das dem Rohprodukt beigemengte beständigere Chlorid auch beim Destillieren mit Anilin, wenigstens z. T. intakt bleibt. Daß die Chlorreaktion nicht etwa von mitdestilliertem Chlorhydrat des Anilins herrührt, wurde durch Schütteln des geschmolzenen Camphens mit heißem Wasser gezeigt, wobei jede Reaktion auf Chlor im letzteren ausblieb.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chlorid aus l-Borneol. 50 g des Chlorids wurden in 450 ccm 5 prozentigem alkoholischen Kali gelöst und damit 18 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Kaliumchlorids ließ man die Lösung weitere 24 Stunden stehen, wobei nunmehr nur wenig Kaliumchlorid auskrystallisierte. Auf Zusatz einer gleichen Menge Eis, Separieren des abgeschiedenen Öls und Waschen desselben mit Wasser wurde das Produkt größtenteils fest und wog 25 g, woraus beim Filtrieren 13 g feste Substanz (A) resultierten; das Öl (B) war zähflüssig, beide chlorhaltig. Beim Vermischen mit der gleichen Menge Anilin, welches mit Camphenhydrochlorid in einigen Stunden erstarrt, und längerem Stehen wurde A nach 10 Tagen, B noch nicht in 2 Wochen fest.

Auch in der angegebenen Weise ließ sich also das Vorhandensein eines schwerer als das Camphenhydrochlorid zerlegbaren Chlorids diagnostizieren.

III. Das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Isoborneol.

Als Rohmaterial zur Darstellung des Chlorids wurde ein technisches Isoborneol angewandt, welches aus Petroläther zweimal umkrystallisiert worden war. Sein Schmelzpunkt lag dann bei $201-203,5^{\circ}$. Daraus wurde nach der Methode Wallachs für Borneol¹⁾, unter guter Kühlung, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die petrolätherische Lösung der zugehörige Chloräther erhalten. 100 g des rohen Chlorids, welches nach Umkrystallisieren aus chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr, nach einigem Sintern von 149° an, bei $153-155^{\circ}$ schmolz, wurden in 25 Benzol gelöst und zunächst bei 60° 9 Stunden lang mit einer Lösung von 24 g Kali in 1200 ccm Wasser, dann, nach Zugabe von 12 g in wenig Wasser gelöstem Kali, 27 Stunden bei 80° stark umgerührt. Nach dem Zusatz von mehr Benzol, um das Produkt völlig aufzulösen, einigem Stehen und nachherigem Filtrieren wurde destilliert. Nach dem Entfernen des Benzols stieg die Temperatur bald auf 160° , nachher langsamer und offenbar, ohne daß eine Spaltung etwa gebildeten Camphenhydrats in Camphen und Wasser stattfand. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

| | | | |
|----------------------------|--------|----------------------------|-------|
| 1. $155-165^{\circ}$. . . | 15,0 g | 4. $180-196^{\circ}$. . . | 3,5 g |
| 2. $165-170^{\circ}$. . . | 15,5 „ | 5. $196-214^{\circ}$. . . | 5,5 „ |
| 3. $170-180^{\circ}$. . . | 6,0 „ | Rückstand . . . | 4,0 „ |

Auffallend war die starke Chlorreaktion in allen Fraktionen, besonders in der letzten. Eine Abspaltung von Chlorwasserstoff konnte jedoch erst bei 212° beobachtet werden.

Bei erneuter Destillation der Fraktionen 1—3 über Natrium wurde ein bei $159-160^{\circ}$ siedendes Camphen erhalten (Schmelzp. $50-51^{\circ}$). Die Fraktionen 2 und 3 gingen fast vollständig in dasselbe über. Beim Umkrystallisieren der Fraktion 5 aus Petroläther erhielt

¹⁾ Diese Annalen 230, 231 (1885).

man zunächst ein bei 168° schmelzendes Produkt, das wahrscheinlich aus Isoborneol bestand. Durch Sublimieren wurden niedriger schmelzende Produkte erhalten. Der am schwierigsten flüchtige Teil war der reinste. Beim Umsublimieren wurde daran der Schmelzp. 146° beobachtet, doch war in der Substanz noch ziemlich viel Chlor vorhanden. Der Rückstand von der Destillation erstarrte teilweise. Nach Verrühren mit Petroläther und Streichen auf Ton wurde eine Masse vom Schmelzp. etwa $144\text{--}146^{\circ}$ erhalten, die auch nach Umkrystallisieren aus Petroläther (Schmelzp. $146\text{--}147^{\circ}$) Chlorreaktion zeigte. Die Mutterlauge verdunstete unter denselben Erscheinungen wie eine Lösung des Camphenhydrats, welches hier vorliegen dürfte, allerdings nur in kleiner Menge und mit einem Chlorid verunreinigt. Die erhaltene kleine Menge erlaubte nicht eine Bestimmung der optischen Konstanten.

Für das als Rohmaterial angewandte Isoborneol, das Chlorid und das erhaltene Camphen bestimmte Hr. Dr. J. Helle die Drehung:

Isoborneol: Schmelzp. $201\text{--}203,5^{\circ}$, Erstarrungspunkt 203° . 1,9444 g wurden zu einem Gewicht von 19,3544 g in Benzol gelöst; $p = 10,046\%$, $d_{20}^{20} = 0,8865$; $\alpha_D = -0,15^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D = -1,68^{\circ}$.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$: Schmelzp. $153\text{--}155^{\circ}$. 1,8170 g Substanz in 18,0560 g Benzollösung hatte $p = 10,063$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8904$ $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$.

Camphen: Siedep. $159\text{--}160^{\circ}$; Schmelzp. $50\text{--}51^{\circ}$. 1,9302 g Substanz in 19,2622 g Benzollösung hatte $p = 10,02$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8770$. $\alpha_D = -0,4$, $[\alpha]_D = -0,45^{\circ}$.

Ein zweiter ähnlicher Versuch zur Überführung des aus Isoborneol erhaltenen Chlorids in Camphen verlief dem obigen ganz ähnlich. In diesem Falle gelang es, aus einer um 200° siedenden Fraktion durch Umkrystallisieren aus Petroläther eine kleine Menge eines bei $200\text{--}201^{\circ}$ schmelzenden Körpers von dem Geruch und der Krystallform des Isoborneols zu isolieren. Da aber letzteres in dem rohen Chlorid als unzersetzt Rohmaterial zugegen

sein könnte, lege ich diesem Umstande kein weiteres Gewicht bei.

Bei der Behandlung von 50 g rohem Isobornylchlorid mit einer 5prozentigen alkoholischen Kalilösung, wie unter dem Chlorid aus Borneol (s. oben) angegeben, verhielt sich die Substanz wie letzteres. Das mit Eis ausgefällte Produkt war fest. Es enthielt viel Camphen und ergab bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther schließlich ein bei 151—152° schmelzendes Produkt, welches 11,5 Proz. Chlor enthielt (berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$ 21,60 Proz.) und folglich ein Gemisch war. Das Chlor in dem beigemengten Chlorid ist offenbar stärker gebunden als in dem Camphenhydrochlorid, bzw. seinem Hauptbestandteil, indem es auf Zusatz von Anilin bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen nicht erstarrt, und auch nach Kochen während einer Minute nicht zerlegt wird.

Folglich würde das Chlorid aus dem Isoborneol, aus seinem Verhalten gegen 2prozentige wäßrige Kalilauge bei 60—80° unter Umrühren zu schließen, wobei es größtenteils in Camphen und Chlorwasserstoff zerlegt wird, hauptsächlich aus dem β -Camphenhydrochlorid bestehen. Beim Stehen mit alkoholischem Kali zeigt sich ferner, daß es aber kleinere Mengen eines beständigeren Chlorids enthält.

IV. Das Pinenhydrochlorid.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß das Pinenhydrochlorid — es wurde eine aus Alkohol umkrystallisierte, bei 125° schmelzende Substanz angewandt — bei unter 100° liegenden Temperaturen von 2prozentiger Alkalilauge bzw. Kalkmilch fast gar nicht affiziert wird, wurden folgende Versuche bei höherer Temperatur ausgeführt.

1. 100 g Chlorid wurden mit einer aus 100 g gebranntem Kalk und 2 Liter Wasser bereiteten Kalkmilch 8½ Stunden lang bei 135° im Autoklaven unter Um-

rühren erhitzt. Beim Destillieren mit Wasserdämpfen ging zunächst ein Öl, später ein fester Körper langsam über. Der feste Körper war stark chlorhaltig. Beim Destillieren des Öls, um einen event. Camphengehalt darin zu konstatieren, stieg die Temperatur rasch auf 170° (bis dahin destillierten nur 1,5 g), bei $170-190^{\circ}$ gingen 7 g, bei $190-196^{\circ}$ 2,5 g, bei $196-203^{\circ}$ 9 g, bei $203-206^{\circ}$ 8 g über; der Rückstand wog 4 g. Sämtliche Fraktionen waren fest. Der Chlorgehalt der Fraktion $196-203^{\circ}$ war nur 0,85 Proz., was eine ziemlich vollständige Reaktion anzeigte.

2. 100 g Pinenhydrochlorid, 50 g Kali und 2 Liter Wasser wurden 12 Stunden bei 135° ähnlich umgerührt. Das Produkt war stark chlorhaltig.

Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde bei einem neuen Versuch eine gleiche Menge Alkohol wie das angewandte Chlorid zugegeben. Bei 135° wurde zwar die Umsetzung beschleunigt, sie war aber nicht vollständig. Die Temperatur wurde daher gegen Ende der Operation erhöht. Von mehreren Versuchen wird folgender angeführt:

3. Das angewandte Pinenhydrochlorid (aus amerikanischem Terpentinöl) war durch zweistündiges Kochen mit starkem alkoholischem Alkali, Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren, erst aus wenig Petroläther, dann aus Alkohol, gereinigt worden (Schmelzp. 126°). 200 g desselben, 200 g Alkohol und 30 g Benzol wurden mit einer aus 200 g CaO mit 1600 ccm Wasser bereiteten Kalkmilch zunächst 8 Stunden bei 135° , dann 15 Stunden bei 150° kräftig gerührt. Das Rohprodukt war dann chlorfrei. Es wurde direkt mit Wasserdampf destilliert, das trübe ölige Produkt separiert, mit Kochsalzlösung zweimal gewaschen und mit Calciumchlorid schnell durchgeschüttelt, wobei es wasserklar wurde. Beim Destillieren trübte sich die Flüssigkeit, sobald das Benzol größtenteils übergegangen war, von etwa 130° an durch etwas abgeschiedenes, gelöst gewesenes Chlorcalcium.

Die heiße Flüssigkeit wurde folglich in einen mit drei Kugeln versehenen Destillierkolben hineinfltriert und destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgenommen wurden:

| | | | | |
|-------------|-------------------------------------|--------------------|-----------|-------|
| 1. 130—160° | 4 g (benzolhaltig) | 5. 200—206° (fest) | . . . | 25 g |
| 2. 160—170° | 12 g (fest; riecht camphenartig) | 6. 206—209° | „ . . . | 32 g |
| 3. 170—186° | 5 g (fest) | | Rückstand | 12 g |
| 4. 186—200° | 17 g „ | | | 107 g |

Die verhältnismäßig ungünstige Ausbeute ist auf die Löslichkeit des Camphenhydrats in Wasser bei der Dampfdestillation, besonders in Gegenwart von Alkohol, zurückzuführen.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden viermal umdestilliert, wobei etwa 10 g Camphen vom Siedep. 159,5—161° (bei 756 mm Luftdruck) und Schmelzp. 40—41° erhalten wurden. Von dem ganzen Destillat bestehen nur 12, höchstens 15 g aus dem Kohlenwasserstoff, was 7—9 Proz. der bei der Chlorwasserstoffabspaltung theoretisch möglichen Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff beträgt.

Die höheren Fraktionen, besonders die über 200° siedenden, enthalten etwas von einem Öl, von dem sie durch Pressen zwischen Papier größtenteils befreit werden können. Dabei wurden 48 g von rohem festem Alkohol erhalten, der nach dem Sublimieren bei 149—150° schmilzt. Mit Camphenhydrat aus Camphenhydrochlorid gemischt, blieb der Schmelzpunkt bei 149—150° unverändert stehen. Es liegt hier also dasselbe Camphenhydrat wie früher vor, was auch aus seinem ganzen Verhalten (s. u.) hervorgeht.

Die Ausbeute an Rohalkohol beträgt rund 40 Proz., jedoch sind in demselben andere Alkohole vorhanden, wie Borneol und Isoborneol, sowie ein gelblich gefärbter, flüssiger Alkohol, welcher bei etwa 215° siedet und einen angenehmen, an die Blüten des *Prunus padus* erinnernden Geruch zeigt. Außerdem scheint das über 215° siedende Öl etwas Terpeneol zu enthalten.

Die Bestimmung der folgenden optischen Konstanten verdanke ich wieder Hrn. Dr. J. Helle:

Das als Ausgangsmaterial angewandte gereinigte Pinenhydrochlorid (Schmelzp. 126°): 1,8820 g in 18,8620 g einer Lösung in Benzol, von $p = 9,978$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8891$, drehten $\alpha_D^{20} = + 0,59^\circ$, woraus $[\alpha]_D = + 6,65^\circ$.

Camphenhydrat daraus: Schmelzp. 149—150°; Siedep. 206 bis 206,5°. 1,1436 g auf 11,3298 g Lösung (in Benzol), von $p = 10,094$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8868$, drehten $\alpha_D^{20} = - 0,29^\circ$; woraus $[\alpha]_D = - 3,24^\circ$.

Camphen (A), als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Camphenhydrats erhalten: Schmelzp. 40—41°; Siedep. 159,5 bis 161°. 1,2898 g in 12,0622 g Lösung (in Benzol), von $p = 10,693$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8758$, drehten $\alpha_D^{20} = + 1,36^\circ$; $[\alpha]_D = + 14,52^\circ$.

Camphen (B) aus dem Camphenhydrat mittelst Essigsäureanhydrid gewonnen: Siedep. 159,5—160°; Schmelzp. 43 bis 44°; $d_{20}^{20} = 0,8542$. 1,2806 g in 12,1044 g Lösung (Benzol), von $p = 10,58$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8762$, zeigten $\alpha_D^{20} = + 1,43^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{20} = + 15,43^\circ$

Die beiden Camphene können wohl, wenn man in Betracht zieht, daß das Camphen A, wie aus dem niedrigeren Schmelzpunkt hervorgeht, nicht völlig rein ist, als identisch betrachtet werden.

Dies könnte darauf hindeuten, daß das Camphenhydrat als intermediäres Produkt bei verschiedenen Umwandlungen des Pinenhydrochlorids bei höherer Temperatur, wobei Camphen gebildet wird, entsteht.

Das aus dem Pinenhydrochlorid erhaltene Camphenhydrat löst sich in Eisessig auf, beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet Camphen ab. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht, wohl als Oxydationsprodukt des Camphens, Campher, der als Semicarbazon mit dem Schmelzp. 236—238° identifiziert wurde. Folgende etwas ausführlicher beschriebene Versuche wurden mit größeren Mengen dieses Camphenhydrats ausgeführt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. 15 g Alkohol (Fraktion 206—209°) wurden 3 Stunden lang mit 30 g des Anhydrids unter Zusatz von 5 g geschmolzenem Kaliumacetat gekocht. Nach dem Zerlegen des über-

schüssigen Anhydrids wurde das Camphen wie gewöhnlich in einer Ausbeute von 13,5 g isoliert. Es ging beim Destillieren größtenteils (9 g) bei 159—170° über, während 2,5 g bei 170—190° destillierten und 2 g bei 190° im Rückstand blieben. Die erste Fraktion ging bei der zweiten Destillation fast vollständig bei 159,5—160°, die zweite bei 160—162° über; beide zeigten, nochmals zusammen destilliert, den Schmelzpunkt 43—44° (über andere Konstanten siehe oben). Ausbeute 7 g. Aus den Rückständen der drei Destillationen, die nach Isobornylacetat rochen, wurde beim Verseifen mit alkoholischem Kali ein Produkt (1,5 g) erhalten, das bei 212 bis 214° übergang und teilweise erstarrte. Nach dem Streichen auf Ton und Umkrystallisieren der nach Borneol riechenden Masse wurden Krystalle erhalten, die entweder Borneol oder Isoborneol waren, welches von beiden, ließ sich nicht entscheiden. Doch deutet die hexagonale Form der schneeähnlichen, in Ligroin ziemlich schwer löslichen Krystalle auf Borneol.

Umwandlung des Camphenhydrats in Isoborneol. 15 g des aus Pinenhydrochlorid erhaltenen Camphenhydrats wurden mit einer Lösung vereinigt, die durch Vermischen von 2 g konz. Schwefelsäure, 0,25 ccm Wasser und 40 g Eisessig bereitet war. Beim Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur wird die Lösung etwas unklar, beim Erwärmen stärker getrübt; bei 50—60° verschwindet die Trübung wieder. Nach dreistündigem Erwärmen auf etwa 60° wurde mit Kochsalz ausgefällt, mit Natriumhydroxyd versetzt, das ausgefällte Öl gewaschen und getrocknet. Gewicht desselben 18,5 g statt 19,1 g der Theorie nach. Das Öl fing über 180° zu sieden an und hatte einen Estergehalt von 86,6 Proz. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wurde ein nicht völlig fester Körper erhalten, welcher nach Isoborneol und zugleich nach dem Öl mit dem Duft der Blumen von *Prunus padus* roch, welches in den höher siedenden Anteilen des rohen angewandten Camphenhydrats vorhanden ist. Aus 8 g

verseiften Esters wurden nach dem Absaugen der öligen Anteile 4,8 g eines Körpers erhalten, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzp. 211—212° und die Krystallform des Isoborneols zeigte.

Camphenhydrat aus stark drehendem Pinenhydrochlorid.

Das Ausgangsmaterial war aus griechischem Terpentinsel mit $[\alpha]_D = +38,4$ bis $39,8^\circ$ und $d_{15}^{15} = 0,860$ dargestellt worden; diese und die folgenden Bestimmungen verdanke ich wieder Hrn. Dr. Helle. Das erhaltene gereinigte *Pinenhydrochlorid* schmolz bei 128 bis 130° und erstarrte bei $127,5^\circ$; nach der Sublimation war der Schmelzpunkt fortwährend 128— 130° . Eine 10,075 prozentige Lösung des Chlorids in Benzol zeigte $d_{20}^{20} = 0,8902$ und $\alpha_D = +2,59^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +28,88^\circ$.

200 g desselben wurden mit 30 g Benzol und 200 g Alkohol genau wie oben im Versuch 5 mit Kalkmilch im Rührautoklaven erst 8 Stunden bei 135° , dann 15 Stunden bei 150° umgerührt. Nach dem Aufarbeiten des Produkts in der früheren Weise stieg die Temperatur nach dem Abdestillieren des Benzols rasch auf 185° . Nachher destillierten folgende Fraktionen, die alle fest waren:

| | | | |
|---------------------------|------|---------------------------|------|
| bei $185-200^\circ$. . . | 12 g | bei $206-208^\circ$. . . | 25 g |
| „ $200-203^\circ$. . . | 12 g | Rückstand . . . | 3 g |
| „ $203-206^\circ$. . . | 18 g | | |

Der Rückstand zeigte wieder den erwähnten Blumengeruch. Das Produkt ist offenbar im vorliegenden Falle einheitlicher. Die Fraktion $203-206^\circ$ wurde durch starkes Pressen zwischen Papier vom Öl befreit und zweimal sublimiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 149 bis 150° stieg.

1,1344 g zeigten in 10,13 prozentiger Benzollösung, für welche $d_{20}^{20} = 0,8876$ erhalten wurde, eine Drehung $\alpha_D^{20} = -1,96^\circ$, woraus $[\alpha]_D = -21,79^\circ$.

Das Camphenhydrat kann folglich stark aktiv auftreten.

Zersetzung durch Essigsäure. 10 g der obigen Fraktion 203–206° wurden anderthalb Stunden mit 20 g Eisessig und 2 g geschmolzenem Natriumacetat gekocht. Das wie gewöhnlich isolierte, in der Wärme gewaschene und in geschmolzenem Zustande getrocknete Produkt wog 8 g und erstarrte teilweise. Das Sieden fing bei 158° an, bis 165° gingen 5 g vom Schmelzp. 43–44°, bei 165–170° 1,5 g über (fest; Schmelzp. 40–41°); der Rückstand (1,5 g) trat wieder mit ausgeprägtem Blumen-geruch auf. Die erste Fraktion ging über Natrium fast vollständig bei 159–160° über (Schmelzp. 44–45°), von der zweiten Fraktion etwa die Hälfte bei derselben Temperatur. Die Konstanten waren:

1,9008 g zu 18,9726 g in Benzol aufgelöst, zeigten $p = 10,019$ Proz.,
 $d_{20}^{20} = 0,8749$ und $\alpha_D^{20} = + 7,51$, woraus $[\alpha]_D^{20} = + 85,68^\circ$.

Von erheblichem Interesse ist ein Vergleich des spez. Drehungsvermögens der beschriebenen Körper wegen des teilweise schroffen Umschlags im Drehungsbetrag und in der Drehungsrichtung:

| | | | | | | |
|-----------------------|------------------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------|
| griech. Pinen | $\xrightarrow{+ \text{HCl}}$ | Hydro- chlorid | $\xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2}$ | Camphen- hydrat | $\xrightarrow{- \text{H}_2\text{O}}$ | Camphen |
| $[\alpha]_D = + 38,4$ | | $+ 28,88$ | | $- 21,79$ | | $+ 85,68$ |

Es bleibt wohl kein Zweifel darüber, daß der aus dem Pinenhydrochlorid erhaltene tertiäre Terpenalkohol mit dem aus Camphenhydrochlorid entstehenden Camphenhydrat identisch ist.

Über die Einheitlichkeit der Camphene verschiedenen Ursprungs.

[Dritte Abhandlung
über die Konstitution des Camphens¹⁾];

von *Ossian Aschan*.

(Eingelaufen am 26. Mai 1911.)

In der älteren Entwicklung der Terpenchemie hat man bekanntlich zwischen „*Terecamphen*“ (Austracamphen) und „*Bornecamphen*“ unterschieden. Ersteres, das in zwei aktiven und einer inaktiven Form auftritt, wurde zuerst in reinem Zustande von Berthelot²⁾ aus dem Pinenhydrochlorid durch Einwirkung von fettsaurem Alkali gewonnen. Das „*Bornecamphen*“ erhielten Riban³⁾ sowie Kachler⁴⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali bzw. Magnesia und Wasser auf den aus Borneol mittelst Phosphorpentachlorid entstehenden Halogenäther, $C_{10}H_{17}Cl$. Auch dieses Camphen tritt in zwei aktiven und einer inaktiven Form auf. Berthelot und Riban haben wiederholt ausgesprochen, daß kein Unterschied zwischen den einzelnen Camphenen zu beobachten war.

Als die systematische Untersuchung der Terpene begann, ist man auch der Frage über die Identität der beiden Camphentypen näher getreten. Wallach⁵⁾, welcher das Camphen in mehreren Abhandlungen be-

¹⁾ Frühere Abhandlungen vgl. diese Annalen 375, 336 (1910), sowie die vorangehende Abhandlung.

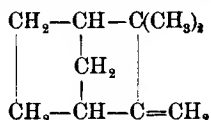
²⁾ Compt rend. 47, 266 (1858); diese Annalen Suppl. 2, 226 (1862); vgl. Riban, Ann. Chim. Phys. [5] 6, 353 (1875); Bouchardat und Lafont, Bull. soc. chim. [2] 47, 488 (1887).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Diese Annalen 197, 86 (1879); Kachler und Spitzer, ebenda 200, 340 (1880).

⁵⁾ Diese Annalen 230, 233 (1885); 239, 6 (1887); 245, 209 (1888); 252, 140 (1889); 269, 349 (1892); Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1553 (1891).

handelte, neigte zu der Ansicht, daß sie identisch seien. Brühl¹⁾ fand kleinere Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften, ohne daß er eine bestimmte Stellung in der Frage über die Identität einnahm. Später hat sich auch Wagner²⁾ dahin geäußert, daß die verschiedenen Camphene identisch wären. Eine noch bestimmtere Stellung zu der Frage nimmt Semmler³⁾ durch folgende Äußerung ein: „Nichtsdestoweniger kann kein Zweifel bestehen, daß die verschiedenen festen Rohcamphene, wie sie gewonnen werden, im wesentlichen aus dem semicyclischen Camphen der Formel



bestehen.“

Demgegenüber ist von Moycho und Zienkowski⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß in dem aus dem Isoborneol erhältlichen Camphen ein Gemenge, wahrscheinlich von drei isomeren Kohlenwasserstoffen vorliegt, und zwar 1. Camphen, das bei der Oxydation Camphenglykol und dann Camphenilsäure und Camphenilon liefert; 2. Camphen, aus welchem Camphencamphersäure entsteht; 3. Cyclen.

Für die Frage nach der Konstitution des Camphens, welche mich schon längere Zeit beschäftigte, war es nun äußerst wichtig festzustellen, ob es verschiedene Strukturisomere des Camphentypus gibt oder nicht, denn erst nachdem dies festgestellt war, konnte man an die Entscheidung der Hauptaufgabe gehen. Wie ich in meiner vorangehenden zweiten Abhandlung über die Konstitutionsfrage dargelegt habe, gelang dies nicht unter Anwendung der Chlorwasserstoffadditionsprodukte an die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 145, 160 (1892).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2311 (1890).

³⁾ Die ätherischen Öle (Leipzig 1906) II, S. 58.

⁴⁾ Diese Annalen 340, 20, 41 (1905).

in verschiedener Art erhaltenen Camphene. Letztere sind viel zu leicht löslich und leicht dissoziierbar, um irgend eine bestimmte Ansicht über ihre Einheitlichkeit zu gewähren. Ebenso wenig ließ sich durch den Ersatz des Chlors in den genannten Additionsprodukten gegen Hydroxyl eine Trennung eventuell vorhandener Isomeren erzielen.

Nachdem ich die in meiner ersten Abhandlung über den vorliegenden Gegenstand¹⁾ angegebene Methode zur Oxydation des Camphens sowie zur Trennung der verschiedenen wichtigeren Oxydationsprodukte ausgearbeitet hatte, wurde ein Herantreten an die genannte Aufgabe aussichtsvoller. Die Trennung ist zwar keine quantitative in gewöhnlicher Hinsicht. Da man jedoch jedesmal in der gleichen Weise arbeitete, so sind die erhaltenen Zahlen miteinander vergleichbar, und man bekommt ein Gesamtbild, woraus dann Schlüsse bezüglich des zur Oxydation angewandten Materials gezogen werden können.

Um unliebsame Wiederholungen zu vermeiden, teile ich diese Abhandlung nicht in einen theoretischen und einen experimentellen Teil. Die Ergebnisse werden am Ende der Abhandlung kurz zusammengestellt. Bei der experimentellen Arbeit wurde ich von Hrn. Stud. T. Ohukainen unterstützt.

1. Das Material.

Es galt Camphene von möglichst verschiedenem Ursprung zu bearbeiten. Die Oxydation wurde deshalb mit sieben verschiedenen Proben ausgeführt, die nachstehend unter Angabe von Siede- und Schmelzpunkt sowie ihrer Drehung verzeichnet werden.

I. *Technisches Camphen.* Die Probe war durch Entchlorung von Pinenhydrochlorid aus amerikanischem Terpentinöl mittelst Basen erhalten und einer sorgfältigen Fraktionierung mit einer gut wirkenden Kolonne unterzogen.

¹⁾ Diese Annalen 375, 336 (1910).

Siedep. 159,5—160°. Schmelzp. 41—42°. Die Drehung wurde in einer 20 prozentigen Benzollösung bestimmt; $d_4^{20} = 0,8751$; $\alpha_D = +1,87^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +10,7$.

II. *Camphen aus Isoborneol*. Technisches Isoborneol, mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert, welches den Schmelzp. 206—207° zeigte, wurde in Petroläther gelöst und nach dem von Wallach¹⁾ für den Chlorhalogenäther des Borneols ausgearbeiteten Verfahren mit Phosphor-pentachlorid behandelt. Die Chlorverbindung gab bei der Destillation mit Anilin ein bei 49—51° schmelzendes Camphen, das bei 158—159° siedete und sich in 20 prozentiger benzolischer Lösung als *inaktiv* zeigte.

III. *Camphen aus l-Borneol*. Darstellung wie für Probe II. Der Siedepunkt lag bei 158,5—159,5°, Schmelzp. 49,5—50,5°. Die Drehung betrug in 20 prozentiger Benzollösung $[\alpha]_D = -63,7$.

IV. *Camphen* von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen. Die Untersuchung dieser Probe, die ich der Gefälligkeit des Hrn. Mag. Phil. J. Palmén verdanke, hatte deshalb besonderes Interesse, weil sie aus demselben Material bestand, welches zu der Untersuchung von Harries und Palmén²⁾ über die Wirkung von Ozon auf Camphen gedient hatte. Dabei entstanden bekanntlich etwa 30 Proz. Camphenilon und etwa 50 Proz. eines bei 96° schmelzenden Lactons, welches als Dimethylnorcampholid angesprochen wurde. Die Camphenprobe zeigte den Siedep. 158—159°, den Schmelzp. 48—49° und war optisch *inaktiv*.

V. *Camphen aus der bei 155—160° siedenden Fraktion des sibirischen Fichtennadelöls*. Die Probe war durch Einwirkung von 55 prozentiger Schwefelsäure auf das Pinen-Camphengemenge in der Kälte unter starkem Umrühren dargestellt, wobei nur das Pinen hydrolysiert wurde. Das Camphen wurde durch Fraktionierung *inaktiv* erhalten. Schmelzp. 38—39°, Siedep. 159—160°.

¹⁾ Diese Annalen **230**, 231 (1884).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

VI. Ein durch Umkrystallisieren des technischen Camphens, welches als Probe I oben beschrieben ist, aus Methylalkohol gewonnenes Camphen. 2 kg des technischen Produktes wurden in 3 kg Methylalkohol unter Erwärmen gelöst und bei Zimmerwärme stehen gelassen. Es krystallisierten 918 g aus, die in geschmolzenem Zustande mit Calciumchlorid umgeschüttelt und über Natrium destilliert wurden. Siedep. 159,5—160°. Schmelzp. 46° bis 47°. Drehung in 20 prozentiger Benzollösung bei 20° bestimmt: $\alpha_D = +1,63^\circ$ bei $d_4^{20} = 0,8742$; woraus $[\alpha]_D = +9,37$.

VII. Camphen, aus Pinenhydrochlorid erhalten, welches aus stark rechtsdrehendem, griechischem Terpentinöl dargestellt worden war. Siedep. 158—159°; Schmelzpunkt 43—44°; $[\alpha]_D = +59,27$. Die Probe ist mit demjenigen und offenbar reineren Camphen nicht identisch, welches in der vorangehenden zweiten Abhandlung über Camphen (vgl. den Schluß) beschrieben ist.

2. Die Methode der Oxydation und die Scheidung der Produkte.

Die bei der Oxydation befolgte Methode stimmt im wesentlichen mit dem in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebenen, für die Bildung der Camphensäure ausgearbeiteten Verfahren überein. Von jedem Camphen wurden 20—25 g zu der Oxydation angewandt. Die Resultate sind sämtlich auf 25 g umgerechnet.

25 g des Camphens wurden mit 5 g Benzol verflüssigt und die Lösung in eine Flasche von 3—4 Liter Inhalt eingeführt, welche $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 7,5 g Kali enthielt. Die Oxydationsflüssigkeit enthielt 64 g Kaliumpermanganat auf 3,2 Liter Wasser gelöst; sie wurde in der a. a. O. beschriebenen Weise bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zugegeben, und die Flüssigkeit nachher, wenn nötig, mit etwas Alkohol entfärbt.

¹⁾ Diese Annalen 375, 350 (1910).

Den Manganschamm filtrierte man an der Wasserstrahlpumpe und destillierte ihn mit Wasserdampf schnell ab; aus dem Destillat wurden unverändertes Camphen sowie gebildetes Camphenilon neben dem Benzol in Äther aufgenommen und, nach dem Entfernen des Äthers, der Rückstand auf 170° erhitzt. Der erhaltene kleine Rückstand A wurde als *Camphenilon* angesehen, weil er danach roch und sich mit Semicarbazid verband; in einigen Fällen fehlte dieses Produkt gänzlich bzw. war es in sehr geringer Menge entstanden. Nach der Wasserdampfdestillation wurde wieder filtriert, und die Flüssigkeit mit dem ersten Filtrat vereinigt, mit konz. Salzsäure bis zu fast neutraler aber noch schwach alkalischer Reaktion versetzt, zunächst auf etwa 250 ccm eingengt, erkalten gelassen und von Kieselsäure usw. abfiltriert.

Das Filtrat wird nachher viermal mit zusammen etwa 400 ccm Äther extrahiert, der meiste Äther abdestilliert und der Rückstand in einer Schale vorsichtig getrocknet. Das weiße rückständige Pulver (B), welches hygroskopisch ist und nachher im Vakuum getrocknet wird, enthält die nicht oder wenigstens schwer flüchtigen Oxydationsprodukte, die das *Camphenglykol* enthalten. Die extrahierte Wasserlösung wurde ferner auf 100—150 ccm eingengt, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Sodalösung versetzt und unter Erwärmen weitere 40 g Krystallsoda darin gelöst. Beim Erkalten und nach 12—15 stündigem Stehen im Eisschranke krystallisiert das im Wasser ziemlich, in Soda unlösliche camphenilsaure Natrium vollständig aus, woraus dann nach dem Filtrieren die *Camphenilsäure* in unten zu beschreibender Weise abgeschieden und gewogen wird (C).

Das Filtrat von dem Natriumcamphenilat wird nachher auf etwa $\frac{2}{3}$ eingengt und mehrere Stunden im Eisschranke stehen gelassen. Dabei krystallisiert ein Teil der Soda aus, die auch kleinere Mengen eines weiteren, in schwerlöslichen glänzenden, quadratischen

Blättchen krystallisierenden Salzes (D) einer anscheinend einbasischen Säure enthalten kann, die bei etwa 138° schmilzt.

Zu dem scharf abgesaugten Filtrat von D (inkl. Soda) wird nun vorsichtig konz. Salzsäure gegeben, bis die Lösung deutlich sauer schmeckt. Dabei scheidet sich das Hauptprodukt der Oxydation, die *Camphensäure* (E), als sofort krystallisierendes dickes, farbloses Öl ab. Nach 3—4 stündigem Verweilen im Eisschranke wird die Säure abgesaugt und zweimal mit kaltem Wasser nachgewaschen sowie getrocknet.

Schließlich werden aus dem von E abfallenden Filtrate durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther die in kleiner Menge entstehenden, *leichter löslichen Oxydationssäuren* aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung, Abdestillieren des Äthers sowie Stehen des Rückstandes (F) im Vakuum gewogen.

Die Abscheidung der Camphenilsäure. Das Natriumsalz der Säure konnte wegen seines Gehalts an Soda nicht direkt gewogen werden. Zur annähernden Bestimmung wurde in folgender Weise gearbeitet:

Das rohe Natriumsalz wurde in einem Mörser in Wasser fein aufgeschlämmt, in einen Scheidetrichter eingeführt, etwas mehr Wasser zugesetzt, vorsichtig unter Schütteln mit einem kleinen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt und die trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der oberen Schicht mit Wasser und kurzem Trocknen mit Calciumchlorid wurde die Lösung in einer tarierten Flasche verdunstet und der Rückstand, nach Stehen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, gewogen. Die erhaltenen Mengen der Rohsäure, welche auf 100 g ursprünglichen Camphens berechnet, 5—8 Proz. ausmachten, sind in der Tafel I angeführt. Zur Reinigung der rohen Camphenilsäure wurden die erhaltenen Mengen mit etwa der 40fachen Wassermenge auf dem Wasserbade erhitzt und die entstandene Emulsion, welche auch

kleinere Mengen von Fettsäuren enthalten kann, tropfenweise mit Methylalkohol versetzt. Beim Abkühlen werden, sobald sich die Lösung trübt, weitere kleine Mengen Alkohol zugegeben, bis eine Lösung erhalten wird, die sich beim weiteren Stehen nicht trübt. Die Verunreinigungen bleiben als einige größere zähflüssige Tropfen zurück, welche abfiltriert werden. Aus der klaren Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur der Methylalkohol größtenteils, z. B. durch Einstellen in eine Abzugöffnung, verdunstet, wobei die Säure rein auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt sowie das Drehungsvermögen gehen hervor aus der folgenden Zusammenstellung:

| Probe | Schmelzpunkt | $[\alpha]_D$ | Probe | Schmelzpunkt | $[\alpha]_D$ |
|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|
| I. | 186° | - 1,74° | V. | 186° | 0 |
| II. | 176—178° | 0 | VI. | 186° | - 1,25° |
| III. | 185—186° | - 3,46° | VII. | unscharf | + 3,76° |
| IV. | 183—185° | - 0,99° | | über 180° | |

Wie hieraus ersichtlich, wird für die Camphenilsäure der von mir früher angegebene höhere Schmelzpunkt von 185—186° bestätigt, außer bei Probe II (176—178°), welche aus Isoborneolcamphen erhalten wurde. Für eine inaktive Säure aus demselben Rohmaterial hat Majewski¹⁾ früher den Schmelzp. 171,5° bis 172,5° angegeben. Ferner wird, meines Wissens das erstemal, *Aktivität für die Camphenilsäure* festgestellt. Ob der von mir beobachtete höchste Betrag ($[\alpha]_D - 3,46^\circ$ bzw. $+ 3,76^\circ$ für die Säuren aus stark linksdrehendem Camphen aus Borneol bzw. von dem stark rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff aus griechischem rechts-Pinen) in der Tat definitiv ist für die beiden aktiven Formen, muß indes dahingestellt bleiben.

Auch das nach dem oben angegebenen Verfahren isolierte rohe *Camphenglykol* war keineswegs einheitlich und bezeichnet nur den Sammelnamen für die nicht flüchtigen ätherlöslichen *Neutralkörper*, welche bei der Oxydation entstehen. Soweit meine Erfahrung reicht, ent-

¹⁾ Inaug.-Dissert. Leipzig 1898, S. 31.

hält das Rohprodukt, außer etwa 50 Proz. eines in einer Äther-Ligroinmischung leicht löslichen Anteils, wenigstens zwei Glykole, von denen das niedriger schmelzende nicht rein erhalten werden konnte. Das gewöhnliche Camphenglykol schmilzt in ganz reinem und trockenem Zustande bei 200° , was mit einer Angabe von Moycho und Zienkowski¹⁾ gut übereinstimmt. Die Proben wurden zuerst aus Benzol, nachher aus Äther unter Zusatz von Petroläther krystallisiert. Bei den kleinen bei der Oxydation entstehenden Mengen kam ich mit dem Schmelzpunkt nicht höher als 194° . Schon Feuchtigkeit sowie kleine Verunreinigungen setzen den Schmelzpunkt stark herunter, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

| Probe | Schmelzpunkt | Probe | Schmelzpunkt |
|-------|-------------------|-------|-------------------|
| I. | 193° | V. | $185-190^{\circ}$ |
| II. | $193-194^{\circ}$ | VI. | $186-187$ |
| III. | 192° | VII. | $180-185$ |
| IV. | $193-194^{\circ}$ | | |

Daß man es hier nicht mit verschiedenen Substanzen zu tun hat, obwohl der Schmelzpunkt etwas variiert, da die kleinen Mengen eine vollständige Reinigung nicht zuließen, geht schon daraus hervor, daß die Proben I und VI aus derselben Substanz, nämlich technischem Camphen, und VI durch Umkrystallisation von I erhalten worden war. Trotzdem liegt der Schmelzpunkt des Camphenglykols bei VI etwas niedriger.

Die *Camphensäure* bildete bei allen untersuchten Proben das überwiegende Hauptprodukt der Oxydation. Die in den verschiedenen Fällen erhaltenen Säuren wurden vor dem Abwägen nur mit destilliertem Wasser in einem Mörser verrieben und nachher getrocknet. Daß sie trotzdem meistens ziemlich rein waren, zeigt der hohe Schmelzpunkt der so behandelten Rohsäuren (Schmelzpunkt der reinen inaktiven Säure $135,5-136,5^{\circ}$). Außer dem Schmelzpunkt wurde für die aus verschiedenen

¹⁾ Diese Annalen 340, 17 (1905).

Camphenproben erhaltenen Säuren die Drehung in 20 prozentiger alkoholischer Lösung bestimmt. Beim Vergleich zeigt sich die Drehungskonstante¹⁾ mit dem Drehungswert bzw. der Drehungsrichtung der angewandten Camphene ziemlich proportional. Die Proben II, IV und V, welche inaktiven Camphenen entstammen, sind inaktiv, die Proben I, III, VI und VII dagegen aktiv. Folgende Tabelle enthält die physikalischen Konstanten der erhaltenen Camphensäuren:

| Probe | Schmelzpunkt | $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_D$ der ursprüngl. Camphene |
|-------|--------------|--------------|--------------------------------------|
| I. | 134—135° | + 0,29° | + 11,37° |
| II. | 134,5—135,5° | 0 | 0 |
| III. | 131,5—132,5° | — 0,59 | — 63,70 |
| IV. | 135—136° | 0 | 0 |
| V. | 136° | 0 | 0 |
| VI. | 134,5—135,5° | + 0,12 | + 9,37 |
| VII. | 135,5—138° | + 0,58 | + 59,27 |

Dieser Parallelismus der Drehung zwischen den ursprünglichen Camphenen und den beiden aus denselben durch oxydative Kaliumpermanganatspaltung erhaltenen Camphensäuren scheint mir auch darauf hinzuweisen, daß die Säuren ohne Umlagerung entstanden sind. Die Umstellung der Kohlenstoffatome zu einem neuen Kern pflegt nämlich mit mehr oder weniger schroffen Veränderungen in Betrag und Richtung der Drehung verbunden zu sein.

Was die übrigen Oxydationsprodukte betrifft, nämlich das Camphenilon, das zweite schwerlösliche Natriumsalz D, sowie die in den letzten Mutterlaugen verbleibenden übrigen Säuren, so sind die Mengen dieser Produkte entweder sehr klein, bzw. letztere ließen sich nicht isolieren, oder sie sind, wie die letztgenannten Säuren, nicht einheitlich, weshalb eine Diskussion über dieselben hier ausbleiben muß. Wie schon oben hervorgehoben,

¹⁾ Vgl. die für die reinen Camphensäuren ermittelten Drehwerte: diese *Annalen* 375, 355 ff. (1910).

bedeuten die in der ersten Zifferkolumne der nachfolgenden Tabelle angeführten Mengen von Camphenilon nicht nur diese Verbindung, sondern auch andere mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanzen; ebenso enthalten die in der zweiten Kolumne als Camphenglykol bezeichneten Gewichtsmengen, außer letzterem, andere nicht flüchtige Neutralkörper:

| Nr. | Auf 100 g angewandter Camphenprobe gehen: | Camphenilon usw. | Camphenglykol usw. | Camphenilsäure | Schwerlösliches Na-Salz D | Camphenilsäure | Übrige wasserlösliche Säuren |
|------|---|------------------|--------------------|----------------|---------------------------|----------------|------------------------------|
| | | in g | in g | in g | in g | in g | in g |
| I. | Technisches Camphen } | 1,20 | 8,0 | 5,8 | 1,4 | 64,0 | 5,0 |
| II. | Camphen aus Iso-borneol } | 1,68 | 6,7 | 5,6 | 0 | 65,0 | 6,5 |
| III. | Camphen aus l-Borneol } | 1,60 | 6,6 | 6,8 | 0 | 71,6 | 4,6 |
| IV. | Camphen Kahlbaum } | Spuren | 10,4 | 5,4 | 0 | 70,4 | 6,8 |
| V. | Camphen aus sibir. Fichtennadelöl } | 2,60 | 5,4 | 6,3 | 1,2 | 81,7 | 9,1 |
| VI. | Techn. Camphen umkrystallisiert } | 1,40 | 8,4 | 6,8 | 0,3 | 64,2 | 5,7 |
| VII. | Camphen aus griech. Terpentinöl } | Spuren | 10,4 | 6,9 | Spuren | 81,1 | 6,5 |

Die *Resultate der Untersuchung* sind aus den Zahlen in der Tabelle herzuleiten, welche Gramme, auf 100 g angewandtes Camphen berechnet, bedeuten. Wie aus denselben hervorgeht, sind die Variationen in den Mengen der hauptsächlichsten Reaktionsprodukte im allgemeinen nur klein. Was zunächst die *Camphenilsäure* betrifft, der ein erhebliches Interesse aus dem Grunde beizumessen ist, weil sie sozusagen die Wagnersche Formel vertritt, wenn man nämlich die Säure als ein primäres Produkt auffaßt, so sind die Quantitäten derselben überhaupt wenig variierend. Sie scheinen im allgemeinen etwas größer zu sein bei den Camphenen, welche ansehnlichere Mengen von Camphensäuren erzeugen; doch treten auch Ausnahmen auf.

Was die *Camphensäure* betrifft, so hat ihre Menge, da sie ein überwiegendes Hauptprodukt des oxydativen Abbaues darstellt, größere Variationen aufzuweisen; auch hier erscheint indes der Fehler, wegen der Berechnungsweise, viermal vergrößert. Ihre Menge beträgt, auf 100 g Camphen berechnet, etwa 65—80 g. Die Proben III., V. und VII. haben die größten Camphen-säuremengen geliefert, die also vorzugsweise aus den stärker drehenden Camphenen bzw. aus denen, welche in der Natur erzeugt werden, zu entstehen scheinen. Trotz der Variationen gehören die produzierten Camphen-säuremengen ein und derselben Größenordnung zu, und der Eindruck ist nicht zurückzuweisen, daß *sämtliche untersuchten Camphene, die alle zurzeit bekannten Modifikationen des Terpens repräsentieren, bei der Oxydation solche Quantitäten der Camphenilsäure bzw. Camphensäure liefern, welche in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen*; alle geben sie wenig Camphenilsäure neben viel Camphen-säure. Die Mengen der anderen Oxydationsprodukte, die übrigens auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der angewandten Trennungsmethode so ziemlich übereinstimmen, können obiges Totalbild nicht verändern. Wenn es mehrere strukturisomere Camphenmodifikationen gäbe, so wäre es bei den relativ vielen untersuchten Camphenproben, die außerdem von so verschiedentlicher Herkunft sind, eigentümlich, daß sie sämtlich die Komponenten in einem so wenig variierenden Mischungsverhältnis enthielten, wie die Versuche ergeben haben. Zu der einfachsten Erklärung für das gleichartige Verhalten bei der Oxydation würden wir durch die Annahme gelangen, daß *das Camphen — natürlich abgesehen von optischer Isomerie — tatsächlich einheitlich ist*. Dies scheint mir als ein wichtiges Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchung hervorzutreten.

Ferner ist den *relativen Mengen von Camphenilsäure und Camphensäure* Aufmerksamkeit zuzuwenden. Diese Mengen verhalten sich fast durchgehend zueinander wie

1:10. Auch wenn man, auf eine etwaige strukturelle Zusammengehörigkeit mit einer Methylenform des Camphens bezugnehmend, zu der Quantität der Camphenilsäure diejenigen Mengen des Camphenglykols, welche tatsächlich in dem rohen Gemenge der indifferenten, nicht-flüchtigen Oxydationsprodukte vorhanden sind, und dazu noch die Mengen von Camphenilon zurechnen würde, so ändert sich dadurch nicht die wichtige Erkenntnis, daß diejenigen Produkte der Oxydation, welche von einem semicyclisch gebauten Camphen hergeleitet werden könnten, in ihrer Quantität stark zurücktreten gegen diejenigen der Camphensäure, welche von einem Camphen mit der Äthylenbindung im Kern hergeleitet werden muß. Unter Berücksichtigung der oben ausgesprochenen Ansicht über die Einheitlichkeit des Camphens verstärkt dies ganz erheblich die schon eingangs erläuterte Ansicht, daß die Bildung der Camphenilsäure — und wir könnten jetzt zufügen, auch des Camphenilons und des Camphenglykols, falls denselben eine aus der Methylenform des Camphens hergeleitete Konstitution tatsächlich zukommt — leichter durch Umlagerung aus der Äthylenform herleitbar ist, als im Gegenteil die Bildung der Camphensäure aus der Methylenform. Im ersten Falle handelt es sich um den ganz allgemein beobachteten Übergang eines Sechsrings in den Fünfring, im letzten dagegen um die Erweiterung eines Fünfringes zu dem Sechsring, die bekanntlich überhaupt nur äußerst schwierig durchführbar ist; außerdem würde sie zu einem Betrag stattfinden, welcher die Hauptmenge darstellt.

Wenn man die Resultate der vorliegenden Untersuchung ohne vorgefaßte Meinung erwägt, so gelangt man meiner Ansicht nach zu dem Schluß, daß *das Camphen ein äthylenisches Gebilde, mit der Doppelbindung im Ringe, darstellt, bzw. tricyclisch gebaut ist, etwa mit einem Trimethylenring, der sich unter Erzeugung eines derartigen äthylenischen Gebildes sehr leicht öffnet.*

Über die stereomeren Camphensäuren.

[Vierte Abhandlung über die Konstitution
des Camphens;]

von *Ossian Aschan*.

(Eingelaufen am 26. Mai 1911.)

Das Studium der Umlagerung der gewöhnlichen oder cis-Camphensäure (Camphencamphersäure) in die geometrisch isomere trans-Form ist wichtig, weil durch die Feststellung, daß dies in normaler Weise stattfindet, der ziemlich sichere Beweis geführt worden ist, daß das eine Carboxyl, welches in die sterisch entgegengesetzte Lage wandert, an einem Ringkohlenstoffatom gelegen ist. Der Nachweis, daß das umgelagerte Produkt eine Camphencamphersäure darstellt, war um so mehr nötig, als frühere Angaben hierüber vorliegen, welche teilweise stark voneinander abweichen. Als erster beschreibt Majewski¹⁾ einen derartigen mit einer kleinen Menge Camphensäure ausgeführten Versuch zur Konstatierung, daß die Camphensäure nicht in die Reihe der Camphersäuren gehört. Unter Anwendung des von mir in der letztgenannten Reihe angewandten Verfahrens²⁾ erhielt er eine bei 120—122° schmelzende Säure, die er entweder als unreine Camphensäure oder als eine zum Teil isomerisierte Säure ansprach. In meiner ersten Abhandlung³⁾ über die Konstitution des Camphens konnte ich zwar unter Anwendung desselben Verfahrens feststellen, daß eine sterische Umlagerung stattfindet, jedoch gelang es nicht, das Umlagerungsprodukt in reinem Zustande zu fassen. Ich erhielt beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung des erhaltenen, bei etwa 106—119° unscharf schmelzenden Gemenges neben körnigen Krystallen

¹⁾ Inaug.-Diss. 1898, S. 30.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2005 (1894); diese Annalen **316**, 219 (1901).

³⁾ Diese Annalen **375**, 334, 358 (1910).

eine kleinere Menge einheitlich aussehender, bei $120,5^{\circ}$ schmelzender Prismen. Als aber mein Mitarbeiter sie weiter umkrystallisierte, traten nach seiner Angabe wieder niedriger schmelzende Krystalle von anderem Habitus auf, woraus geschlossen wurde, daß irgend eine pseudoracemische Mischung von der Art der „Mesocampfersäure“¹⁾ vorlag.

Gleichzeitig war eine Arbeit von E. Grosse²⁾ über den Gegenstand erschienen, auf welche ich von Herrn Kollegen Otto Wallach freundlichst aufmerksam gemachte wurde. Hr. Grosse erhielt folgende isomere Camphensäuren:

1. Eine Säure vom Schmelzp. $67-68^{\circ}$, welche bei der Destillation der aus sibirischem Fichtennadelöl dargestellten stark aktiven l-Camphensäure³⁾ vom Schmelzpunkt 142° entsteht.

2. Eine Säure vom Schmelzp. 116° , welche aus dem Vakuumdestillat der gewöhnlichen d,l-Camphensäure (Schmelzp. 136°) isoliert wurde.

3. Eine Säure vom Schmelzp. $128-131^{\circ}$, die bei der Destillation der l-Camphensäure vom Schmelzp. 142° (vgl. 1. oben) im Vakuum erhalten wurde.

Diese Angaben ließen aus mehreren Gründen eine Revision der Angaben von Grosse erwünscht erscheinen⁴⁾, um so mehr als der Autor außerdem angegeben hatte, daß die l-Camphensäure ein Anhydrid gibt, während die d,l-Säure, nach den überstimmenden Angaben von Majewski⁵⁾, Moycho und Zienkowski⁶⁾, sowie von mir⁷⁾ ein derartiges einfaches Derivat nicht liefert.

¹⁾ Wreden, diese Annalen 163, 328 (1872); vgl. Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2001 (1894).

²⁾ Inaug.-Diss. Göttingen 1910, S. 28 ff.

³⁾ Vgl. Wallach u. Gutmann, diese Annalen 357, 79 (1907) vgl. Aschan, ebenda 375, 355 (1910).

⁴⁾ Vgl. diese Annalen 375, 544, dritte Fußnote (1910).

⁵⁾ Inaug.-Diss., S. 28.

⁶⁾ Diese Annalen 340, 17 (1905).

⁷⁾ a. a. O. S. 358 (1910).

Mein erster Versuch in dieser Richtung führte nun zunächst zur Berichtigung meiner früheren oben erwähnten Angabe. Durch weiteres Umkrystallisieren der in Prismen krystallisierenden, einheitlich aussehenden Säure vom Schmelzp. $120,5^{\circ}$, welche aus dem mit Salzsäure und Eisessig von *d,l*-Camphensäure bei 180° erhaltenen Umlagerungsprodukt isoliert worden war, stieg der Schmelzpunkt entgegen der früheren Angabe¹⁾ etwas, nämlich auf $122\text{--}123^{\circ}$ und blieb da stehen, ein Beweis, daß man hier tatsächlich mit der inaktiven *trans*-Form der Camphensäure, die ich als *d,l*-*Isocamphensäure* bezeichnen möchte, zu tun hatte. Durch die von Hrn. Stud. S. E. Siintola ausgeführten, im folgenden wiedergegebenen, erfolgreichen Versuche gelang es, nicht nur diesen Befund zu bestätigen, sondern auch die Angaben des Hrn. Grosse zu berichtigen, soweit sie auf die *d,l*-Camphensäure (Schmelzpunkt $135,5\text{--}136,5^{\circ}$) Bezug hatten. Von der *l*-Camphensäure stand mir für die Kontrolle leider keine genügende Menge zur Verfügung.

Zur Trennung der geometrischen Isomeren hatte Grosse das bei der Destillation erhaltene Gemenge in absolutem Alkohol gelöst und mit Natriumalkoholat behandelt, wobei sich ein in Alkohol unlösliches Natriumsalz abschied, während ein zweites Salz in der Lösung verblieb und durch Ätherzusatz ausgefällt werden konnte. Als dieses Verfahren auf das niedrig schmelzende Gemenge angewandt wurde, welches durch 12 stündiges Erhitzen der *d,l*-Camphensäure (Schmelzp. $135,5\text{--}136,5^{\circ}$) mit Eisessig-Salzsäure auf 180° erhalten worden war, wurden 1. etwa 4 Tle. eines schwer- und 2. etwa 1 Tl. eines leichtlöslichen Natriumsalzes erhalten. Die daraus abgeschiedenen Säuren schmolzen: 1. bei $110\text{--}119^{\circ}$ und 2. bei $115\text{--}118^{\circ}$. Nach mehrmaligem, ziemlich zeitraubendem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bzw. stark verdünnter Essigsäure gelang es schließlich, aus der Säure 1 die gewöhnliche, als Ausgangsmaterial an-

¹⁾ a. a. O. S. 359 (1910).

gewandte d,l-Camphensäure (Schmelzp. 134,5—135,5°), sowie aus der Säure 2 — unter Anwendung eines Kunstgriffs — eine in langen durchsichtigen Prismen krystallisierende Säure vom Schmelzp. 122—123° zu gewinnen. Beide hatten die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$. Erstere behielt, mit d,l-Camphensäure gemischt, ihren Schmelzpunkt bei, letztere zeigte sich in derselben Weise mit der von mir früher durch Umkrystallisieren aus kaltem Wasser erhaltenen Säure vom Schmelzp. 122 bis 123° identisch. Beim Mischen der Säuren 1 und 2 erniedrigte sich dagegen der Schmelzpunkt auf 115—120°.

Für die inaktive cis-Camphensäure wurde die *Löslichkeit* früher¹⁾, auf 100 g Lösung berechnet, bei 21° zu 0,2234 g gefunden. Die neue, durch Umlagerung erhaltene trans-Säure zeigte bei 19,5° die Löslichkeit 0,3122. Dieser kleine Unterschied in der Löslichkeit, sowie das Überwiegen der cis-Säure in dem Umlagerungsprodukt scheinen die Schwierigkeit, die trans-Säure von der cis-Säure abzuscheiden, hervorzurufen; vielleicht liegen außerdem krystallographische Gründe dafür vor.

Zur weiteren Charakterisierung der neuen trans-Säure wurde aus ihr sowie, zum Vergleich, aus der cis-Säure die *Diamide* und *Dianilide* dargestellt; für die letztere Säure sind diese Körper schon von Moycho und Zienkowski²⁾ dargestellt worden. Die Schmelzpunkte waren:

| | für die trans-Säure | für die cis-Säure |
|-----------------|---------------------|---------------------------------|
| <i>Diamid</i> | 231—232° (Aschan) | 222° (M. u. Z.), 225° (Aschan). |
| <i>Dianilid</i> | 165° („) | 210° („ „ „), 212° („ „). |

Das Gemisch der Amide der beiden Säuren schmolz ziemlich scharf bei 215°, das der Anilide allmählich bei 160—200°.

Durch die obigen Versuche wurde also festgestellt, daß beim Erhitzen von cis-d,l-Camphensäure (Schmelz-

¹⁾ Diese Annalen 375, 357 (1910).

²⁾ Diese Annalen 340, 48, 49 (1905).

punkt 135,5—136,5°) mit gleichen Volumen Eisessig und Salzsäure auf 180° *eine partielle Umlagerung in die trans-Form stattfindet*. Die Umlagerungs- und Trennungsversuche wurden viermal mit demselben Resultat durchgeführt.

Da bei denselben der Schmelzpunkt der trans-Form durchgehend bei 122—123° liegend erhalten wurde, während Grosse unter Anwendung der d,l-cis-Säure 116° erhalten hatte, wurden weitere Umlagerungsversuche unter Anwendung der Destillation im Vakuum ausgeführt, weil Grosse diese Art der Umlagerung angewandt hatte; die cis-Säure wurde nicht nur im Vakuum, sondern auch bei gewöhnlichem Luftdruck destilliert.

Das beim Destillieren einer größeren Menge der cis-Säure im Vakuum erhaltene Produkt wurde wieder mit Natriumalkoholat behandelt. Aus dem in Alkohol löslichen Salz, welches auch hier in viel kleinerer Menge entstanden war, wurde die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Sie schmolz dann unscharf bei 67—87°, nach einmaligem Krystallisieren, wobei die zuerst abgeschiedenen Krystalle durch Abfiltrieren entfernt wurden, bei 116—120°, nach dem zweiten bei 121,5—122,5°. Mit der cis-Säure gemischt, erniedrigte sich der Schmelzpunkt auf 117 bis 129°, bei einer Mischprobe mit der früher erhaltenen trans-Säure wurde der Schmelzp. 121,5—123,5° beobachtet. Daraus geht hervor, daß auch nach der von Grosse angewandten Methode dieselbe trans-Säure entsteht, zu der ich früher gelangt war.

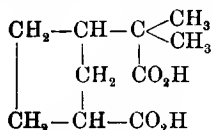
Auf die Verwandlungen der gewöhnlichen Camphensäure bei der Destillation unter Atmosphärendruck komme ich unten zurück.

Wie ich früher¹⁾ für die Camphersäuren nachgewiesen habe, findet bei der Reduktion der α -bromierten Säuren bzw. ihrer Anhydride gleichzeitig eine sterische Um-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2006 (1894); diese Annalen **316**, 228 (1901); vgl. Aschan, Die Chemie der alicyclischen Verbindungen S. 385 (1905).

lagerung der cis-Form in die trans-Form oder umgekehrt statt. Aus diesem Grunde habe ich auch in der Camphensäurereihe bei der α -Bromcamphensäure den Ersatz des Bromatoms gegen Wasserstoff durchgeführt. Dabei entstand in der Tat *ein Gemenge von cis- und trans-Camphensäure*, die in der oben angegebenen Weise von Hrn. Siintola isoliert wurden.

Dieser Befund und besonders die Rückbildung der gewöhnlichen, bei der Bromierung ursprünglich angewandten cis-Camphensäure liefert zugleich ein neues Glied in der Beweiskette für die Konstitution der Camphensäure, für welche ich früher¹⁾ die Formel:



vorgeschlagen habe. Dadurch wird nämlich einwandfrei festgestellt, daß die Bildung der α -Bromcamphensäure ohne Umlagerung der Kohlenstoffkette stattfindet. Zugleich wird die Konstitution der über die letztere Verbindung erhaltenen Abbauprodukte der Camphensäure, aus denen schließlich Bernsteinsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure als die einfachsten Bruchstücke hervorgingen, bestätigt.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der bis jetzt sicher bekannten Camphensäuren:

| Säure: | Schmelzpunkt: |
|--|---------------|
| cis-d,l-Camphensäure | 135,5—136,5° |
| cis-d-Camphensäure ²⁾ | 143,5—144,5° |
| cis-l-Camphensäure ³⁾ | 143,5—144,5° |
| trans-d,l-Camphensäure (neu) . | 122—123°. |

Es fehlte mir leider, wie erwähnt, Material zur Untersuchung, welchen Schmelzpunkt die aktiven trans-Säuren haben. Grosse gibt in seiner erwähnten Disser-

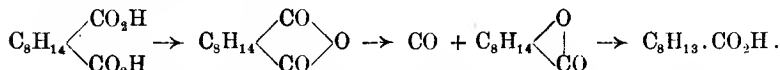
¹⁾ Diese Annalen **375**, 349 (1910).

²⁾ a. a. O. S. 354.

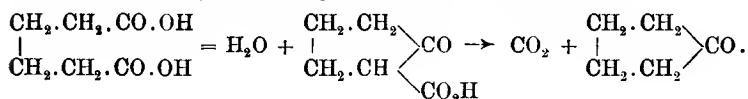
³⁾ a. a. O. S. 356.

tation keine sichere Auskunft hierüber, da er aus derselben aktiven cis-Säure sowohl eine bei 67—68°, wie eine bei 128—131° schmelzende Säure erhielt. Möglicherweise ist die letztere die richtige aktive trans-Säure(?).

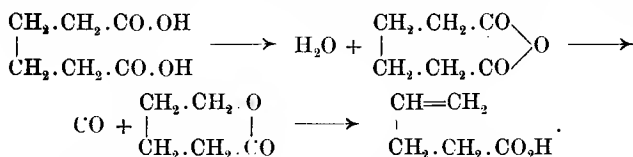
Bei der *Destillation der Camphensäure* unter gewöhnlichem Druck fand größtenteils Zersetzung statt. Ein Produkt derselben, eine ungesättigte, mit Wasserdämpfen flüchtige, ölige Säure, siedete unter 6 mm Druck bei 132,5—133,5° und hatte die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$, wie Frln. Stud. Nellie Wolff fand. Es könnte die Umsetzung hier in der Weise stattfinden, daß zunächst unter Wasserabspaltung ein unbeständiges Anhydrid erhalten worden wäre, welches Kohlenoxyd abspaltet, da es einen Siebenring enthält. Dabei würde ein δ -Lacton entstehen, welche dann zu einer ungesättigten, einbasischen Säure aufgespalten werden könnte, im Sinne der Gleichungen:



Um diese Reaktion aufzuklären, habe ich, was hier vorläufig mitgeteilt werden mag, die ähnliche Zersetzung der *Adipinsäure* studiert. Wird diese Säure im Kohlendioxydstrome langsam destilliert, so entsteht als Hauptprodukt *Cyclopentanon*, welches in dieser Weise bequem darstellbar ist. Seine Bildung ist bedingt durch die allgemeine Neigung organischer Sauerstoffverbindungen, bei erhöhter Temperatur Wasser abzuspalten. Da aber eine normale Anhydridbildung das sterisch nicht bevorzugte Adipinsäureanhydrid entstehen lassen würde, so tritt mit der Hydroxylgruppe des einen Carboxyls das bewegliche Wasserstoffatom der α -Methylengruppe des zweiten Carboxyls aus. Die entstandene Cyclopentanoncarbonsäure ist aber eine β -Ketonsäure und gibt aus ihrem Carboxyl Kohlensäure ab, wobei Cyclopentanon resultiert:



Mit dieser Reaktion tritt aber ein zweiter Modus der Wasserabspaltung in Konkurrenz. Neben dem Cyclopentanon entsteht nämlich als faßbares Produkt eine ölige, ungesättigte Säure, deren Bildung ich in der Weise erklären möchte, daß vorübergehend auch das Anhydrid der Adipinsäure auftritt, das jedoch bei der hohen Temperatur sofort in Kohlenoxyd und die ungesättigte Säure zerfällt, vielleicht unter intermediärem Entstehen eines bei dieser Temperatur ebenfalls unbeständigen Lactons:



Außerdem wird noch eine andere ölige, und wie es scheint, gesättigte einbasische Säure gebildet. Ob nun die in der letzten Formelreihe abgebildete Pentensäure, oder eine damit isomere Säure tatsächlich entsteht, darüber müssen weitere, noch nicht beendigte Versuche entscheiden.¹⁾

Augenscheinlich ist eine auffallende Ähnlichkeit zwischen der Zersetzung der Camphensäure, die ja als ringsubstituierte Adipinsäure erkannt worden ist,²⁾ und der Adipinsäure bei höherer Temperatur vorhanden. Natürlich existieren aber auch Verschiedenheiten, welche von dem viel komplizierteren ringförmigen Bau der Camphensäure bedingt sind. Eine solche tritt nun in der Bildung einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ bei der Destillation der letzteren unter gewöhnlichem Druck auf:



Diese Säure, welche bei 134° schmilzt, könnte eine Ketosäure sein, doch sind die Semicarbazonbildung bzw.

¹⁾ Eine ähnliche Zersetzung erleidet auch die Korksäure und andere höhere Säuren der Oxalsäurereihe, die keine Anhydride bilden, bei langsamer Destillation, worüber ich gelegentlich später berichten möchte.

²⁾ Aschan, diese Annalen 375, 344, 346, 349 (1910).

andere Ketoneigenschaften bisher nicht einwandfrei nachgewiesen worden. Ihre Beständigkeit zeigt, daß sie wenigstens keine β -Ketonsäure ist, welche der obigen Bildung der Cyclopentanon- α -carbonsäure bzw. des Cyclopentanons entsprechen würde, sondern sie **muß**, falls sie eine Ketonsäure ist, eine andersartige Konstitution haben. Es soll jedoch, wegen der Unfertigkeit dieses Teils der Untersuchung, erst später darauf eingegangen werden.

Experimenteller Teil.

Umlagerung der cis-Camphensäure mit Eisessig-Salzsäure.

Als Rohmaterial diente die durch Oxydation¹⁾ von technischem Camphen vom Schmelzp. 42° und Siedep. 159,5 bis 160° erhaltene gewöhnliche Camphensäure, die durch zweimaliges Umkrystallisieren aus kochender 8 prozentiger Essigsäure gereinigt war. Schmelzp. 135,5—136,5°.

24 g. der Säure wurden in vier Portionen mit der vierfachen Menge einer Mischung gleicher Teile Eisessig und konz. Salzsäure (von 38 Proz.) 12 Stunden in geschlossenen Röhren auf 180° erhitzt. Das dunkelgefärbte Gemenge, worin ein Teil der Camphensäure in zähen Tropfen vorhanden war, wurde bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Soda gelöst, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und nachher mit Salzsäure angesäuert. Es wurden 20 g eines festen und fast farblosen Säuregemenges erhalten, das bei 103—116° schmolz.

Zur Trennung der cis- und trans-Form wurde nach Grosse²⁾ die erhaltene Menge in 100 g absolutem Alkohol gelöst und mit 150 g einer 10 prozentigen Natriumalkoholatlösung versetzt. Dabei entstand eine reichliche Fällung (I), welche abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wog sie 21 g. Auf Zusatz von viel Äther zum Filtrate I wurde ferner eine kleinere Menge Natriumsalz abgeschieden (II), welche nach dem Waschen mit Äther und Trocknen 4,4 g wog.

¹⁾ Diese Annalen 375, 350 (1910).

²⁾ Inang.-Diss. Göttingen 1910, S. 26—27 ff.

Durch Auflösen von I und II in Wasser und Zusatz von Salzsäure wurden erhalten: aus I. 13 g Säure vom Schmelzp. 110—119° und aus II. 2,9 g Säure vom Schmelzpunkt 115—118°.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser trat die Säure I in undeutlichen Körnern auf, II stellte ein Gemenge von feinen Nadeln und körnigen Aggregaten dar. Wenn nun die Säure II in der Art umkrystallisiert wurde, daß man aus der heißen, etwas Essigsäure enthaltenden, wäßrigen Lösung einen kleineren Teil zunächst auskrystallisieren ließ, dann filtrierte und die nach dem Erkalten weiter ausgeschiedenen Krystalle sammelte, so fand man für letztere den Schmelzp. 116—120°. Bei zweimaligem Umkrystallisieren wurden dann sukzessive die Schmelzpunkte 120—122° bzw. 122—123° erhalten. Der letztere Schmelzpunkt änderte sich bei nochmaligem Umlösen nicht mehr.

Ein Versuch, die Trennung der cis- und trans-Säure durch partielle Auflösung ihrer Natronsalze in einer ungenügenden Menge absoluten Alkohols zu bewirken, führte nicht zum Ziel.

Die Rückstände aus den Mutterlaugen der vielen Umkrystallisationen der trans-Säure ließen sich durch dreimaliges Umkrystallisieren aus 18 prozentiger Essigsäure ebenfalls auf den Schmelzp. 122—123° bringen.

trans-Camphensäure (racemisch).

Wie im theoretischen Teil angegeben, stellte diese Säure die d,l-trans-Form dar:

0,1155 g gaben 0,2552 CO₂ und 0,0818 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 60,00 | 60,26 |
| H | 8,00 | 7,87 |

17,115 g einer Lösung der trans-Säure, die 48 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln bei 19,5° gestanden war, enthielten 0,0546 g Säure. Daraus berechnen sich 0,319 g in 100 g Lösung als die Löslichkeit der neuen Säure.

0,05 g verbrauchten 10,25 cem ⁿ/₂₀-Natronlauge = 0,0205 g, NaOH ber. 0.020 g.

Diamid, $C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$. 0,5 g der trans-Säure wurden mit 1,1 g (2 Mol.) Phosphorpentachlorid in der Wärme behandelt und das rohe Produkt bei -15° in 25 prozent. Ammoniaklösung tropfenweise eingetragen. Es wurden spitze rhomboedrische Blätter erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei $231-232^\circ$ schmolzen:

0,1000 g gaben 12,5 cem Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

| Ber. | Gef. |
|-------|-------|
| 14,14 | 14,19 |

Für das Diamid der cis-Säure hatten Moycho und Zienkowski¹⁾ beim Krystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 222° erhalten. Wir stellten den Körper zum Vergleich von neuem dar und erhielten aus Eisessig rhomboedrische Blätter mit etwas weniger spitzem Winkel als bei der trans-Verbindung, welche bei 225° schmolzen. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe von cis- und trans-Diamid lag bei 215° .

Dianilid, $C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$. Dieser Körper wurde durch Eintropfen einer konzentrierten ätherischen Lösung des von Phosphoroxychlorid befreiten trans-Camphensäurechlorids, $C_8H_{14}(CO.Cl)_2$, in eine ätherische Lösung von Anilin dargestellt. Nach einigem Stehen im Eis-schranke wurde der Äther entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure vom Anilin befreit und aus heißem Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser zweimal umkrystallisiert. Die erhaltenen Prismen schmolzen bei 165° .

0,1400 g gaben 10,0 cem Stickgas bei 23° und 766 mm Druck.

| Ber. | Gef. |
|------|------|
| 8,0 | 8,16 |

Das Dianilid der cis-Säure wurde ähnlich dargestellt und in Form prismatischer Nadeln vom Schmelzp. 212° erhalten. Moycho und Zienkowski²⁾ geben die Konstante zu 210° an. Der Schmelzpunkt der gemischten Schmelzprobe lag bei $160-200^\circ$.

¹⁾ Diese Annalen **340**, 48 (1905).

²⁾ Diese Annalen **340**, 49 (1910).

Identifizierung der Säure I mit der ursprünglichen Camphensäure.

Dies war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da der Säure I, welche also aus der absolut alkoholischen Lösung des Umlagerungsgemenges mittelst Natriumäthylats in größerer Menge erhalten worden, eine hartnäckig anhängende Verunreinigung beigemischt war. 5 g der Säure wurden, in 500 ccm Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die erste Krystallisation stellte große, rhombische Krystalle dar, die bei 129—131° schmolzen. Drei Krystallisationen, zuerst aus 8prozentiger, dann aus 18prozentiger Essigsäure, brachten den Schmelzpunkt sukzessive auf etwa 129—132°, 133,5—134,5° und 134—134,5° herauf. Da die Krystalle einen gewissen, aber analytisch nicht bestimmbaren Chlorgehalt zeigten, so wurden sie mit Natriumamalgam behandelt. Erst nach weiterem zweimaligem Krystallisieren aus 18prozentiger Essigsäure stieg der Schmelzpunkt auf 134,5—135,5°. Eine Mischprobe mit der ursprünglichen cis-Säure ergab den Schmelzp. 135 bis 136°. Die regenerierte cis-Säure wurde analysiert.

0,1329 g gaben 0,2919 CO₂ und 0,0934 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 60,00 | 59,90 |
| H | 8,00 | 7,81 |

Reduktion der cis-α-Bromcamphensäure mit Zink und Eisessig-Salzsäure.

Die theoretische Wichtigkeit dieses Versuches wurde schon im theoretischen Teil hervorgehoben.

Es wurden 8 g reiner α-Bromcamphensäure vom Schmelzp. 190° in 25 ccm Eisessig eingeführt und nachher etwas Eisessig-Chlorwasserstoff sowie 2 g Zinkwolle zugegeben. Es trat eine Reaktion unter spontanem Erwärmen ein, und die Menge bromierter Säure nahm sichtbar ab. Doch war es nötig, weitere 2 g Zinkwolle und überschüssigen Chlorwasserstoff-Eisessig zuzufügen;

die Reaktion war dann nach 45 Minuten beendet. Die filtrierte Lösung wurde bis fast zur Trockne eingedampft, der flüssige Rückstand mit Salzsäure versetzt und die jetzt abgeschiedene feste Säure mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde, wie oben angegeben, in absolutem Alkohol gelöst und mit Natriumalkoholat versetzt.

Das dabei abgeschiedene Salz I gab mit Salzsäure 2,3 g einer Säure I, welche roh bei 108—119° schmolz. Bei viermaligem Umkrystallisieren aus 18 prozentiger Essigsäure stieg der Schmelzpunkt sukzessive auf 129 bis 131°, 131—132,5°, 133,5—134,5° und 134—135°. Die Mischprobe mit der gewöhnlichen cis-Camphensäure (Schmelzpt. 135—136°) schmolz bei 134,5—136°. Die umkrystallisierte Säure I wurde zum Überfluß analysiert.

0,1526 g gaben 0,3356 CO₂ und 0,1093 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 60,00 | 59,97 |
| H | 8,00 | 7,96 |

Hierdurch ist bewiesen, daß die angewandte α -Bromsäure ein direktes Derivat der Camphensäure ist.

Die vom Salz I abfallende Mutterlauge wurde, wie früher, mit viel Äther gefällt, und das daraus erhaltene Natriumsalz II mit Salzsäure zerlegt. Die erhaltene Säure II, welche 2 g wog, erwies sich als *unreine trans-Camphensäure*. Nach viermaligem Krystallisieren in der eingangs erwähnten Weise stieg der Schmelzpunkt von 105—116° sukzessive auf 105—117°, 106—118°, 120 bis 123° bzw. 122,5—123,5°. Ein weiteres Umlösen konnte dann die letztgenannte Konstante nicht weiter erhöhen. Eine Mischprobe mit trans-Säure, die aus dem Umlagerungsprodukt mittelst Eisessig-Salzsäure auf 180° erhalten worden war, zeigte den Schmelzpt. 122 bis 123,5°.

Folglich entstehen bei der Reduktion der α -Bromcamphensäure fast gleiche Mengen von cis- und trans-Camphensäure.

Destillation der gewöhnlichen cis-Camphensäure bei vermindertem Druck.

Es wurden die Angaben von Grosse¹⁾ noch bearbeitet und zu dem Zweck 25 g gewöhnliche cis-Camphensäure bei 5 mm Druck destilliert. Das Destillat wurde wieder in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat behandelt. Es wurden erhalten von Salz I 25 g, von II 3 g. Die Säure aus I schmolz roh bei 100—110°, die aus II bei 67—87°. Nur die letztere wurde näher untersucht.

Nach dem ersten Umkrystallisieren derselben aus kochender verdünnter Essigsäure, wobei die ersten Krystalle abfiltriert wurden, stieg der Schmelzpunkt auf 116—120°, nach der zweiten auf 121,5—122,5°. Hier lag offenbar eine fast völlig reine trans-Säure vor, da die Mischprobe mit der früher erhaltenen, gleichen Säure den Schmelzp. 121,5—123,5° ergab.

Beim Destillieren im Vakuum tritt also auch eine teilweise sterische Umlagerung der cis-Säure ein.

Destillation der cis-Camphensäure bei gewöhnlichem Druck.

Nach mehreren vorläufigen Versuchen stellte sich das folgende Verfahren als das beste heraus.

50 g Camphensäure wurden aus einem etwa 150 ccm fassenden Fraktionierkölbchen mit in die Säure eingesenktem Thermometer im Kohlendioxidstrom etwa 2 Stunden destilliert. Zunächst gingen Wasser und ein leichter flüssiges Öl über, nachher stieg die Temperatur der Schmelze auf 340° und dann allmählich auf 350°, wobei ein gelbliches, dickes, etwas brenzlich riechendes Öl überdestillierte. Das Gewicht des Destillates war 43 g. Es wurde mit Wasserdämpfen destilliert, bis kein Öl mehr überging.

Das Öl von zwei derartigen Destillationen wurde in Äther aufgenommen und im Vakuum bei 6 mm Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

¹⁾ Dissert. Göttingen 1910, S. 28.

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. bis 85° 1,0 g | 3. 116—126° 2 g flüssig |
| 2. 85—116° 0,5 g (zeigte Ketongeruch) | 4. 126—135° 16 g „ |
| | 5. 135—150° 2 g halbflüssig |

Die Fraktion 2 gab mit Semicarbazid keine Ketonreaktion, 3 und 4 lösten sich größtenteils in Soda und reagierten momentan mit Kaliumpermanganat. Die Fraktion 4 wurde von neuem bei 6 mm destilliert:

| | |
|----------------------------|---------------------------|
| I. 126—129° einige Tropfen | III. 132,5—133,5° . . 6 g |
| II. 129—132,5° 2,5 g | IV. 133,5—140° . . . 4 g |

Die Hauptfraktion III ist ungesättigt. Sie bildet ein schwerlösliches Ammoniumsalz, das in viereckigen Blättern krystallisiert. Das leichtlösliche Bariumsalz scheidet sich deutlich in rosettenförmigen Drusen aus. Das Calciumsalz ist schwer löslich. Bei der Analyse der *Fraktion* III wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1400 g gaben 0,3570 CO₂ und 0,1150 H₂O.

| | Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 70,13 | 69,55 |
| H | 9,19 | 9,12 |

Analyse der *Fraktion* IV:

0,2018 g gaben 0,5096 CO₂ und 0,1636 H₂O.

Gef.: C 68,87; H 9,01

Da diese beiden Fraktionen beim Lösen in Soda etwas Öl ungelöst zurückließen, waren sie nicht rein. Sie wurden vereinigt und über das schwer lösliche Calciumsalz gereinigt. Zu dem Ende wurde die ammoniakalische Lösung mit Calciumchlorid ausgefällt. Nachher wurde das Salz mit verdünntem Ammoniak verrieben, filtriert, die Säure abgeschieden und mit absolutem Äther extrahiert. Nach längerem Verweilen im Vakuum wurde die reine Säure analysiert:

0,2010 g gaben 0,5120 CO₂ und 0,1644 H₂O.

| | Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 70,13 | 69,46 |
| H | 9,19 | 9,09 |

Um das Molgewicht zu bestimmen, wurde aus der

ammoniakalischen Lösung das käsige, weiße Silbersalz ausgefällt und analysiert:

0,1450 g gaben 0,0598 Ag.

| | Ber. für $C_9H_{13}O_2Ag$ | Gef. |
|----|---------------------------|-------|
| Ag | 41,37 | 41,23 |

Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurden krystallisierte Säuren erhalten.

Der nach der Wasserdampfdestillation restierende, nicht flüchtige Rückstand war dunkel gefärbt und zuerst ölig, erstarrte aber bald in der Kälte. Zur Reinigung wurde er in Soda gelöst, die Lösung mit Äther extrahiert und nachher mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Ausfällen und Erstarrenlassen wurde die Säure auf Ton von noch anhaftendem Öl befreit (Gewicht 12 g). Zu weiterer Reinigung wurde sie aus 10 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen aus Essigsäure oder heißem Wasser resultierten 4 g, die in rosettenförmigen Drusen oder dünnen glänzenden Blättern auskrystallisierten und bei 134° schmolzen. Von der cis-Camphensäure unterschied sich die Säure durch den lebhaften Glanz sowie die Krystallform deutlich. Eine Mischprobe mit ihr schmolz unscharf bei $110-117^\circ$. Folglich lag eine von dem Ausgangsmaterial verschiedene Säure vor. Die Analyse ergab:

0,1082 g gaben 0,2622 CO_2 und 0,0732 H_2O .

| | Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$ | Gef. |
|---|----------------------------|-------|
| C | 65,93 | 66,09 |
| H | 7,69 | 7,56 |

I. 0,1352 g verbrauchten 0,0415 KOH.

II. 0,0838 g „ 0,0272 KOH.

Daraus berechnet sich ein Molgewicht von 182,7 bzw. 181,5.
Ber. für $C_9H_{14}O_3$: 182,0.

Die Säure bildet ein ziemlich schwerlösliches Calciumsalz, auch das Natriumsalz ist in Gegenwart von überschüssiger Lauge schwer löslich. Dagegen löst sich das Bariumsalz in Wasser leicht auf.

Es wurden mehrere Versuche zur Darstellung eines Semicarbazons ausgeführt. Bei kürzerer Einwirkungsdauer fand anscheinend keine Reaktion statt. Als die Reaktionsmischung mit einem Überschuß von Soda versetzt und 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, schied sich auf Zusatz von Salzsäure eine Substanz aus, die stickstoffhaltig war. Da sie sich unscharf zwischen 123—128° verflüssigte, lag wohl darin eine Mischung mit der ursprünglichen Säure $C_9H_{14}O_3$ vor. Über weitere Versuche wird später berichtet.

Über neue synthetische Glucoside;¹⁾

von *Emil Fischer* und *Burckhardt Helferich*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 31. Mai 1911.)

Bei der weiten Verbreitung der Glucoside in der Lebewelt lohnt es sich, die synthetischen Methoden auf eine möglichst große Anzahl von Einzelfällen anzuwenden, um die Eigenschaften der Produkte festzustellen und die Aufsuchung ähnlicher Körper in der Natur zu erleichtern. Für die praktische Synthese der Alkoholglucoside ist die einfachste Methode, die Behandlung des Zuckers mit dem Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure²⁾, in vielen Fällen ungenügend, weil sie gleichzeitig α - und β -Verbindungen liefert, die schlecht krystallisierende Gemische bilden. Man kommt in solchen Fällen meist

¹⁾ Vgl. vorläufige Notiz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2522 (1910).

²⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2400 (1893) und **28**, 1145 (1895). E. Fischer und L. Beensch, ebenda **27**, 2478 (1894) und **29**, 2927 (1896).

viel rascher zum Ziel durch das umständlichere Verfahren von Königs und Knorr¹⁾, bei dem die kristallisierte Acetobromglucose als Ausgangsmaterial dient. Wie in früheren Mitteilungen gezeigt wurde, lassen sich nach diesem Verfahren auch empfindliche Alkohole wie das Amylenhydrat oder die langsam reagierenden Alkohole der Terpengruppe, Menthol, Borneol, mit Zuckern verbinden.²⁾

Wir haben das Verfahren nun auch mit Erfolg angewandt auf den hochmolekularen Cetylalkohol, das doppelungesättigte Geraniol, das Cyclohexanol, sowie den Benzylalkohol und die Glykolsäure. Die beiden letzten Oxyverbindungen sind schon früher mit Zucker direkt, bei Gegenwart von Salzsäure, gekuppelt worden³⁾, aber die Produkte waren amorph. Wir haben sie jetzt beide wohlkristallisiert erhalten. Für die Kuppelung mit der Acetobromglucose war die freie Glykolsäure nicht brauchbar, weil sie das für die Bindung des Bromwasserstoffs erforderliche Silberoxyd neutralisiert. Wir haben deshalb anstatt der freien Säure den Äthylester benutzt.⁴⁾ Der bei der Kuppelung entstehende Tetracetyl-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 957 (1901).

²⁾ E. Fischer und K. Raske, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1465 (1909).

³⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2400 (1893) und **28**, 1145 (1895). E. Fischer und L. Beensch, ebenda **27**, 2478 (1894) und **29**, 2927 (1896).

⁴⁾ Denselben Kunstgriff hat F. Mauthner angewandt bei der Synthese von Glucosiden der Phenolcarbonsäuren (Journ. f. prakt. Chem. **82**, 271 [1910] und **83**, 556 [1911]). Daß unsere Versuche von seinen Publikationen unabhängig waren, ergibt sich aus dem Datum der vorläufigen Notiz über die Eigenschaften der Glucosidoglykolsäure (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2522 [1910]).

Zur Ergänzung der von Hrn. Mauthner gegebenen historischen Übersicht über die Methoden der Glucosidsynthese bemerke ich folgendes: Das Verfahren von Michael zur Bereitung der Phenolglucoside ist von E. F. Armstrong und mir (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2885 [1901]) erheblich verbessert worden, indem wir die reine kristallisierte Acetochlorglucose mit Natriumphenolat ohne Alkohol

glucosidoglykolsäureester läßt sich einerseits durch Baryt zur Glucosidoglykolsäure $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_2COOH$ verseifen und andererseits durch Ammoniak in Glucosidoglykolsäureamid $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NH_2$ verwandeln. Leider ist es nicht gelungen, die letzte Verbindung durch Wasserabspaltung in das entsprechende Nitril, das als der Stammvater des Amygdalonitrilglucosids und ähnlicher Verbindungen betrachtet werden kann, überzuführen.

Mit Ausnahme des Cetylglucosids und der Glucosidoglykolsäure werden alle oben erwähnten Glucoside von Emulsin gespalten, gehören also zur β -Reihe. Für die Glucosidoglykolsäure folgt dasselbe aus der Beziehung zum Amid. Der Unterschied zwischen Säure und Amid im Verhalten gegen Emulsin verdient hervorgehoben zu werden. An den sauren Eigenschaften liegt die Indifferenz der Säure nicht, denn die Salze werden ebenso wenig von dem Ferment angegriffen. Ähnliche Beobachtungen hat J. H. Kastle¹⁾ schon vor längerer Zeit mitgeteilt. Daß es sich aber hierbei nicht um eine allgemeine Erscheinung handelt, ist bereits von Max Slimmer²⁾ gezeigt worden.

Was die Indifferenz des Cetylglucosids gegen Emulsin

zusammenbrachten, das Tetraacetyl- β -phenolglucosid isolierten und dieses mit Baryt in Phenolglucosid verwandelten, nachdem allerdings vorher Königs und Knorr die Acetobromglucose durch Methylalkohol und Silberoxyd in Tetraacetylmethylglucosid und durch Verseifung des letzteren in β -Methylglucosid übergeführt hatten.

Ferner haben Raske und ich (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1465 [1909]) durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Vanillin mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose das Glucovanillin synthetisch bereitet, womit zugleich die Synthese der Glucovanillinsäure, die nach Tiemann (Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1597 [1885]) durch Oxydation des Glucovanillins entsteht, verwirklicht war. Mauthner hat sie jetzt auch direkt aus Vanillinsäureester und Acetobromglucose ganz in der gleichen Weise bereitet.

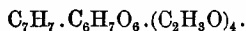
E. Fischer.

¹⁾ Zentralbl. 1902, II, 392.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4160 (1902).

betrifft, so ist sie höchstwahrscheinlich bedingt durch seine sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Aus der Bildungsweise darf man aber auch hier die Zugehörigkeit zur β -Reihe mit ziemlich großer Sicherheit ableiten.

Tetracetyl- β -benzyl-d-glucosid,



6 g Acetobromglucose werden in 80 ccm trockenem Äther gelöst, 30 g Benzylalkohol zugegeben und mit 4 g frisch dargestelltem, im Exsiccator sorgfältig getrocknetem Silberoxyd 2—3 Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis eine filtrierte Probe, mit Wasser und Silbernitrat gekocht, keinen Niederschlag von Bromsilber mehr gibt. Die Lösung wird durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter filtriert, der Äther verdampft und der überschüssige Benzylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Es bleibt ein gelblich gefärbtes Öl, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ein kleiner Teil ist in dem Wasser gelöst und fällt beim Erkalten in weißen Nadelchen aus. Das Rohprodukt krystallisiert aus heißem 50 prozentigem Alkohol in langen weißen, seideglänzenden Nadeln. Ausbeute 3,9 g, die Mutterlauge gab beim Eindampfen noch 0,7 g eines etwas unreineren Produktes, im ganzen also 4,6 g oder 72 Proz. d. Th. Zur Analyse wurde noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1665 g gaben 0,3526 CO_2 und 0,0906 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ (438,2) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 57,51 | 57,76 |
| H | 5,98 | 6,09 |

Die Drehung wurde in alkoholischer Lösung bestimmt, der geringen Löslichkeit wegen konnte nur eine verdünnte Lösung angewandt werden.

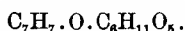
0,1094 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,2800 g. d_4^{22} = 0,7945. Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 1,63° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -49,51^\circ (\pm 0,6^\circ).$$

Zwei weitere Bestimmungen gaben $-49,67^{\circ}$ ($\pm 0,6^{\circ}$) und $-48,29^{\circ}$.

Der Körper schmilzt nicht scharf zwischen 96 und 101° (korr.). Er ist in Methylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Äthylalkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert. Durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad wird er hydrolysiert.

β -Benzyl-d-glucosid,



4 g Tetracetylbenzylglucosid wurden mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 240 ccm Wasser geschüttelt. Schon nach einer Stunde war die Hauptmenge in Lösung gegangen. Es wurde noch 15 Stunden weitergeschüttelt, dann der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die durch Zentrifugieren und Filtrieren möglichst geklärte Lösung unter vermindertem Druck bei 40 — 50° zur Trockne verdampft. Als der Rückstand mehrfach mit Alkohol ausgekocht und der alkoholische Auszug verdampft war, blieb ein schwach gelblich gefärbter Sirup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Das Glucosid krystallisierte aus wenig warmem Essigester in kleinen biegsamen Nadelchen. Ausbeute $2,1$ g. Die Mutterlauge gab auf vorsichtigen Zusatz von Petroläther noch $0,3$ g. Zusammen also $2,4$ g oder 97 Proz. d. Th. Um ein völlig aschefreies Produkt zu erhalten, wurde es mittelst des Soxhletapparates aus Äther umkrystallisiert.

$0,1233$ g der im Exsiccator getrockneten Substanz verloren $2,5$ mg bei 100° über Phosphorsäureanhydrid bei 12 mm Druck und gaben dann folgende Zahlen:

$0,1208$ g gaben $0,2547$ CO_2 und $0,0723$ H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (270,14) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 57,75 | 57,50 |
| H | 6,72 | 6,70 |

Zur optischen Bestimmung diente die wäßrige Lösung der getrockneten Substanz.

I. 0,1545 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 3,5474 g.
 $d_4^{20} = 1,012$. Drehung bei 20° im 1-dm-Rohr für Natriumlicht $2,45^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -55,59^\circ (\pm 0,4^\circ).$$

II. 0,2273 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,2140 g.
 $d_4^{20} = 1,012$. Drehung bei 20° im 1-dm-Rohr für Natriumlicht $2,46^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -55,76^\circ (\pm 0,4^\circ).$$

Die getrocknete Substanz schmilzt bei $123\text{--}125^\circ$ (korr.). Das Glucosid ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Essigäther und Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

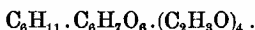
Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung bleibt es in langen wasserhaltigen Nadeln zurück.

0,1943 g der lufttrocknen Substanz verloren beim Trocknen über Phosphorsäureanhydrid bei 15 mm Druck und 100° 0,0053 g.

Aus wenig Essigäther krystallisiert die Substanz in feinen wasserhaltigen Nadelchen. Aus der kalten Lösung in Essigäther fällt das reine Glucosid durch Petroläther sofort krystallinisch, das unreine erst ölig und erstarrt dann. Es ist geruchlos, schmeckt stark bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch heiße verdünnte Salzsäure wird es rasch hydrolysiert. Auch durch Emulsin wird es leicht gespalten. 0,3004 g Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0,15 g Emulsin (käuflichem) versetzt und 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt, die Flüssigkeit roch deutlich nach Benzylalkohol und nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat ergab die Titration mit Fehlingscher Lösung 0,160 g Traubenzucker, während 0,200 g hätten entstehen können. Von dem Glucosid waren also 80 Proz. gespalten. Eine Vergleichsprobe ohne Emulsin zeigte bei der gleichen Behandlung keine Hydrolyse.

Aus der Tetracetylverbindung kann das Glucosid auch durch Verseifung mit Ammoniak erhalten werden. 1 g Tetracetylkörper wurde mit 65 ccm einer 2,5 prozentigen Ammoniaklösung geschüttelt. Da nur sehr langsam Lösung erfolgte, wurden noch 20 ccm Alkohol zugegeben. Nach zehnstündigem Schütteln wurde die nun fast klare Lösung filtriert und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde mit Essigester ausgezogen und die Lösung auf dem Wasserbad stark eingengt. Beim Erkalten schieden sich 0,23 g des Glucosids in feinen Nadelchen aus. Der getrocknete Körper zeigte die gleiche Drehung wie der mit Baryt erhaltene: $[\alpha]_D^{20} = -55,44^\circ (\pm 0,8^\circ)$.

Tetracetyl- β -cyclohexanol-d-glucosid,



Auf dieselbe Weise wie bei dem Tetracetylbenzylglucosid wurden aus 6 g Acetobromglucose, 20 g trockenem Cyclohexanol und 3 g Silberoxyd 5,2 g Rohprodukt erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 25 prozentigem Alkohol betrug die Ausbeute an reinem Acetylkörper 4,1 g oder 65 Proz. der Theorie. Er bildet lange seideglänzende Nadeln. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1715 g gaben 0,3486 CO_2 und 0,1080 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (430,23) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 55,78 | 55,44 |
| H | 7,03 | 7,05 |

- I. 0,1297 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 5,6072 g. $d_4^{21} = 0,7939$. Drehung bei 21° im 2-dm-Rohr für Natriumlicht $1,08^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{21} = -29,41^\circ (\pm 0,5^\circ).$$

- II. 0,1193 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,7458 g. $d_4^{22} = 0,7936$. Drehung bei 22° im 2-dm-Rohr für Natriumlicht $0,98^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -29,74^\circ (\pm 0,5^\circ).$$

Die Substanz schmilzt bei 120—121° (korr.). Sie ist in Chloroform, Benzol, Äther, Essigäther, Methylalkohol und heißem Äthylalkohol sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Äthylalkohol, sehr schwer in Wasser und unlöslich in Petroläther.

β-Cyclohexanol-d-glucosid,
 $C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$.

Die Verseifung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei dem Benzylglucosid. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Auszüge blieb ein schwach gelb gefärbter Sirup zurück, der nach 24 Stunden schöne sternenförmig angeordnete Nadeln abzuscheiden begann und nach 48 Stunden völlig erstarrt war. Das so gewonnene Glucosid enthält stets noch etwas Barium, von dem es durch Umkrystallisieren schwer getrennt werden kann. Es wurde daher in wenig Wasser gelöst und mit 0,7 ccm einer 10prozentigen Ammonsulfatlösung versetzt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und mit Essigäther ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierte nach dem Impfen das reine Glucosid in zu dicken Krusten vereinigten Nadelchen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug aus 4,5 g Tetracetylverbindung 2,45 g; aus der Mutterlange konnte durch Eindampfen noch 0,1 g erhalten werden, zusammen 2,55 g oder 93 Proz. d. Th. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde noch einmal aus Benzol (auf 1 g Glucosid etwa 300 ccm) umkrystallisiert und im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,1678 g gaben 0,3888 CO₂ und 0,1269 H₂O.

| | Ber. für C ₁₂ H ₂₂ O ₆ (262,18) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 54,92 | 55,06 |
| H | 8,46 | 8,46 |

Zur optischen Bestimmung diente eine wäßrige Lösung der getrockneten Substanz.

0,2323 g Substanz. Gesamtgewicht 2,3711 g. $d_4^{20} = 1,025$.

Drehung bei 20° im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 4,16°
 (± 0,02°) nach links. Mithin

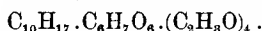
$[\alpha]_D^{20} = -41,43^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

Zwei weitere Bestimmungen ergaben $-41,55^{\circ}$ ($\pm 0,3^{\circ}$) und $-41,13^{\circ}$.

Das getrocknete Glucosid schmilzt nicht scharf bei $133\text{--}137^{\circ}$ (korr.) nach geringem Sintern. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, dann sukzessiv schwerer in Chloroform, Essigester, Benzol, Äther und Petroläther. Es schmeckt sehr bitter.

0,3263 g des Glucosids wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0,16 g Emulsin 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Die Flüssigkeit roch. deutlich nach Cyclohexanol, und nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat wurden durch Titration mit Fehling'scher Lösung 0,158 g Traubenzucker festgestellt. Es waren also 70 Proz. des Glucosids hydrolysiert.

Tetracetyl- β -geraniol-d-glucosid,



Wie in den vorigen Fällen wurden Geraniol und Acetobromglucose in Äther mit Silberoxyd geschüttelt und das überschüssige Geraniol mit Wasserdampf abgeblasen. Da das zurückbleibende Öl nicht krystallisierte und noch schwach nach Geraniol roch, wurde es nach Abgießen des überstehenden Wassers nochmals 2 Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Nach 14 tägigem Stehen im Eisschrank war der Sirup krystallinisch erstarrt und die Masse konnte nun aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Diese Krystalle dienten bei den nachfolgenden Versuchen zum Impfen. Es war dann nur nötig, einmal das Geraniol mit Wasserdampf abzu-destillieren. Das aus 18 g Geraniol und 6 g Acetobromglucose. erhaltene Öl wurde nach dem Impfen bei dreitägigem Aufbewahren im Eisschrank fest. Die schwach gelbe Masse wurde in 40 ccm Alkohol gelöst und mit etwa 120 ccm Wasser versetzt. Beim Erkalten fiel das Tetracetylgeraniolglucosid erst ölig aus, krystallisierte aber nach dem Impfen beim Stehen im Eisschrank langsam in weißen Nadelchen. Die Ausbeute betrug 4,1 g

oder 58 Proz. der Theorie. Da das Tetracetylgeraniolglucosid in Berührung mit Wasser schon gegen 20° schmilzt, so mußte das Abfiltrieren und Trocknen in einem kühlen Raum vorgenommen werden. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0,1980 g gaben 0,4309 CO₂ und 0,1335 H₂O.

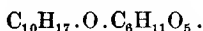
| | Ber. für C ₂₄ H ₃₆ O ₁₀ (484,29) | Gef. |
|----------|---|-------|
| C | 59,47 | 59,35 |
| H | 7,49 | 7,55 |

I. 0,1349 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 5,6725 g. $d_4^{22} = 0,7935$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 0,95° ($\pm 0,01^\circ$) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{22} = -25,17^\circ (\pm 0,25^\circ)$.

II. 0,1315 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,5775 g. $d_4^{22} = 0,7937$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 0,94° ($\pm 0,01$) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{22} = -25,12^\circ (\pm 0,25^\circ)$.

Das Tetracetylgeraniolglucosid ist in reinem Zustand weiß und geruchlos. Es schmilzt bei 29—30° zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist in Alkohol, Aceton, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, schwer in Wasser und in Petroläther.

β -Geraniol-d-glucosid,



Zur Verseifung wurden 4,1 g Tetracetylverbindung mit einer Lösung von 16 g Bariumhydroxyd in 240 ccm Wasser unter Zusatz von 80 ccm Alkohol bei etwa 20° geschüttelt. Nach 15 Stunden war fast alles in Lösung gegangen. Das Glucosid wurde ebenso wie das Cyclohexanolglucosid isoliert. Nur ist zu beachten, daß die mit Kohlensäure behandelte wäßrige Lösung beim Verdampfen unter geringem Druck stark schäumt, weshalb man sie am besten in das Siedegefaß eintropfen läßt. Zum Schluß wird das Glucosid mit Ammonsulfat von einem geringen Rest Barium befreit und aus Essigäther

umkrystallisiert. Beim Impfen und Abkühlen in einer Kältemischung krystallisierten 1,9 g reines Glucosid in zentimeterlangen, feinen, wasserhaltigen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnten mit Petroläther noch 0,3 g gefällt werden. Die Ausbeute betrug also 2,2 g oder 82 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Essigäther umkrystallisiert und erst im Vakuumexsiccator, dann im Acetondampf bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dabei sinterte die Substanz stark zusammen. 0,1772 g Substanz verloren 5 mg.

0,1722 g gaben 0,3811 CO₂ und 0,1378 H₂O.

| | Ber. für C ₁₆ H ₂₈ O ₈ (316,22) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 60,72 | 60,36 |
| H | 8,92 | 8,96 |

Die lufttrockne Substanz gab folgende Zahlen:

0,1937 g gaben 0,4057 CO₂ und 0,1573 H₂O.

| | Ber. für C ₁₆ H ₂₈ O ₈ · H ₂ O (334,24) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 57,44 | 57,12 |
| H | 9,05 | 9,09 |

Zur optischen Bestimmung wurde die wäßrige Lösung der im Ätherdampf bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz benützt.

0,1640 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 2,1572 g. d_4^{27} = 1,010. Drehung bei 27° im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 2,86° (± 0,02°) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{27} = -37,25^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

Zwei weitere Bestimmungen ergaben - 37,67° (± 0,3°) und - 38,12°.

Das Geraniolglucosid schmeckt sehr bitter. Getrocknet ist es ziemlich hygroskopisch und schmilzt gegen 58° zu einem dicken Sirup. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung bleibt es in schönen, wasserhaltigen Nadeln zurück.

0,1929 g der lufttrocknen Substanz verloren beim Trocknen bei 36° und 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd 0,0093.

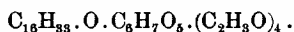
0,1937 g, ebenso getrocknet, verloren 0,0098.

| | Ber. für C ₁₆ H ₂₆ O ₈ + H ₂ O (334,2) | Gef. |
|------------------|--|-----------|
| H ₂ O | 5,39 | 4,82 5,06 |

Das Glucosid ist in Wasser, Alkohol sehr leicht löslich, dann sukzessiv schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es sehr rasch hydrolysiert, ebenso durch Emulsin.

0,309 g getrocknete Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0,15 g Emulsin 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Die Titration mit Fehlingscher Lösung gab 0,165 g Traubenzucker. Mithin waren 94 Proz. des Glucosids gespalten.

Tetracetyl-β-cetyl-d-glucosid,



10 g Acetobromglucose und 10 g Cetylalkohol wurden in 100 ccm Äther gelöst und mit 5 g frisch dargestelltem, trockenem Silberoxyd 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Filtrieren durch ein mit Kieselguhr gedichtetes Filter wurde der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen. Es wurde zerkleinert, mit Wasser angerührt und abgepreßt, und dies so oft wiederholt, bis das Produkt Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte. Um den überschüssigen Cetylalkohol mit Wasserdampf abzutreiben, mußte die Destillation 24 Stunden lang fortgesetzt werden, wobei etwa 30 Liter Destillat entstanden. Das zurückbleibende, gelbbraune Öl erstarrte beim Erkalten langsam und wurde durch Ausäthern von dem Wasser getrennt. Beim Verdampfen des Äthers blieb das Tetracetyl-cetylglucosid ölig zurück und erstarrte beim Erkalten. Durch viermaliges Umkrystallisieren aus je 30 ccm Methylalkohol wurde es von dem noch beigemengten Cetylalkohol befreit und bildete dann seideglänzende Nadeln. Die sehr wechselnde Ausbeute betrug im günstigsten Fall 4,6 g oder 33 Proz. der Theorie.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,2031 g gaben 0,4702 CO₂ und 0,1682 H₂O.

| | Ber. für C ₃₆ H ₅₂ O ₁₀ (572,42) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 62,89 | 63,14 |
| H | 9,16 | 9,27 |

0,0871 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 4,7006 g. $d_4^{20} = 0,7947$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,29° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin

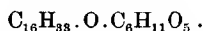
$$[\alpha]_D^{20} = -19,69^\circ (\pm 1,3^\circ).$$

Zwei weitere Bestimmungen gaben $-19,88^\circ (\pm 0,7^\circ)$ und $-20,19^\circ (\pm 0,6^\circ)$.

Das Tetracetyl-cetylglucosid schmilzt nach geringem Sintern bei 71—73° (korr.). Es ist in Alkohol, Äther, Acéton, Chloroform, Essigäther, Benzol sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Methylalkohol und Petroläther, leicht in heißem.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird es, seiner Unlöslichkeit in Wasser wegen, nicht angegriffen. Nach einstündigem Kochen in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Salzsäure reduziert es stark Fehlingsche Lösung.

β -Cetyl-d-glucosid,



1,5 g Tetracetylverbindung wurden in 80 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, 3,5 ccm einer 10 prozentigen Natronlauge zugegeben und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen und Zusatz von 400 ccm Wasser fiel das Glucosid als sehr feine, schlecht filtrierbare Masse aus. Die Flüssigkeit wurde deshalb zentrifugiert und das nun zusammengeballte Glucosid abfiltriert, mit Wasser gewaschen, um das Alkali zu entfernen, im Vakuumexsiccator getrocknet und aus sehr wenig Essigäther (5 ccm) umkrystallisiert. Beim Abkühlen in einer Kältemischung schied sich 1 g Glucosid in kleinen biegsamen Nadelchen aus. Um es völlig zu reinigen, wurde es in 250 ccm Äther durch Kochen am Rückflußkühler gelöst. Nach dem Erkalten krystallisierten glänzende, dendritenförmig verwachsene farblose Nadeln. Zur Analyse

und optischen Bestimmung wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1499 g gaben 0,3571 CO_2 und 0,1475 H_2O .

0,1620 g „ 0,3850 CO_2 „ 0,1581 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (404,35) Gef.

C 65,29 64,97 64,81

H 10,97 11,01 10,92

0,2142 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung

5,6301 g. $d_4^{25} = 0,7937$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 24°

für Natriumlicht $1,33^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach links. Mithin

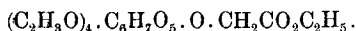
$[\alpha]_D^{25} = -22,02^\circ (\pm 0,3^\circ)$.

Zwei weitere Bestimmungen ergaben $-21,97^\circ$ und $-21,48^\circ$.

Das Cetylglucosid ist geschmacklos. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Gegen 78° beginnt es zu sintern. Bei etwa 110° schmilzt es zu durchsichtigen Tröpfchen, die gegen 145° zu einer farblosen Flüssigkeit mit deutlichem Meniskus zusammenfließen. Den Grund für diese Unregelmäßigkeit des Schmelzpunktes haben wir nicht ermitteln können.

Es ist in Benzol, Chloroform, Alkohol sehr leicht löslich, etwas schwerer in Essigäther, noch schwerer in Äther. In Wasser und Petroläther ist es so gut wie unlöslich. Von Fehlingscher Lösung, von verdünnten Mineralsäuren und von Emulsin wird es infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser nicht angegriffen. In Eisessig mit einigen Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt, wird es hydrolysiert.

Tetracetyl- β -d-glucosidoglykolsäureäthylester,



Beim Übergießen von 65 g Acetobromglucose mit 100 g Glykolsäureäthylester¹⁾ ging die Hauptmenge in Lösung. Zu dieser Mischung setzten wir unter Umschütteln und Kühlen mit Eis 32 g frisch gefälltes

¹⁾ Der Ester wurde durch sechsständiges Kochen von Glykolsäure mit der dreifachen Menge Alkohol, der 10 Proz. Schwefelsäure enthielt, dargestellt und dann nach E. Fischer u. A. Speier, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3256 (1895) isoliert.

trocknes Silberoxyd in mehreren Portionen. Nach etwa 10 Minuten, als die Flüssigkeit sich nicht mehr erwärmte, wurde noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann die bromfreie Flüssigkeit filtriert und mit der dreifachen Menge Wasser versetzt. Dabei fiel der Tetracetylglucosidoglykolsäureäthylester als Öl aus, das im Eisschrank nach einer Stunde krystallinisch zu erstarren begann. Da ein anderer Teil des Esters sich bei den abfiltrierten Silberverbindungen befand, so haben wir diese dreimal mit je 20 ccm heißem Alkohol ausgezogen und die vereinigten Auszüge mit 180 ccm Wasser gefällt. Die Niederschläge wurden nach 24 stündigem Aufbewahren im Eisschrank abgesaugt und zusammen in 150 ccm Alkohol gelöst. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank war der Ester in weißen Nadeln auskrystallisiert. Die Ausbeute betrug 37 g, aus der Mutterlauge konnten durch Füllen mit Wasser noch 4 g erhalten werden; zusammen 41 g oder 60 Proz. der Theorie.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurden 2 g noch zweimal aus je 5 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1825 g gaben 0,3323 CO₂ und 0,0996 H₂O.

| Ber. für C ₁₈ H ₂₆ O ₁₂ (434,21) | | Gef. |
|---|-------|-------|
| C | 49,75 | 49,66 |
| H | 6,04 | 6,11 |

- I. 0,1308 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 5,5634 g. $d_{4}^{24} = 0,7934$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 24° für Natriumlicht 1,49° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = - 39,94^\circ (\pm 0,5^\circ).$$

- II. 0,1273 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,6408 g, $d_{4}^{23} = 0,7940$. Drehung bei 23° für Natriumlicht im 2-dm-Rohr 1,44° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{23} = - 40,21^\circ (\pm 0,5^\circ).$$

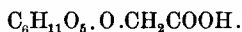
- III. 0,0657 g Substanz (aus Amylalkohol umkrystallisiert). Gesamtgewicht der Lösung in absolutem Alkohol 2,8325 g. $d = 0,7960$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0,75° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = - 40,62^\circ.$$

Die reine Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 83—84° (korr.). Zur Darstellung der Glucosidoglykolsäure wurden auch tiefer schmelzende Produkte verwandt, wie man sie nach einmaligem Umkrystallisieren erhält.

Sie ist in heißem Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Alkohol und in Benzol, ziemlich schwer in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert nach kurzem Kochen sauer.

β-d-Glucosidoglykolsäure,



Beim Schütteln von 4 g Tetracetylerster mit 300 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytwasser war nach 20 Stunden völlige Lösung eingetreten. Der Baryt wurde nun mit Schwefelsäure genau ausgefällt, die stark saure Lösung durch Zentrifugieren möglichst geklärt und bei 40—50° unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde viermal mit je 10 ccm kaltem Methylalkohol ausgeschüttelt und dann noch dreimal mit je 15 ccm Methylalkohol ausgekocht. Die vereinigten kalten Auszüge (40 ccm) gaben beim Versetzen mit 150 ccm absolutem Äther einen geringen flockigen Niederschlag. Er wurde abfiltriert und das Filtrat mit weiteren 300 ccm Äther versetzt; dabei fiel die Glucosidoglykolsäure als weißes Öl aus, das sich beim Schütteln nicht zusammenballte. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank hatte sie sich in Form von kleinen, derben, zu Drusen vereinigten Blättchen an der Gefäßwand festgesetzt. Sie wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 1,35 g; aus den heißen Methylalkoholauszügen konnte durch Einengen bei gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit Äther noch 0,2 g eines etwas unreineren Produktes gewonnen werden. Zusammen also 1,55 g oder 71 Proz. d. Th.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,1559 g gaben 0,2288 CO₂ und 0,0854 H₂O.

| Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₈ (238,11) | | | Gef. |
|---|-------|--|-------|
| C | 40,32 | | 40,03 |
| H | 5,93 | | 6,13 |

I. 0,1683 g Substanz. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,8733 g. $d_4^{21} = 1,032$. Drehung bei 21° im 1-dem-Rohr für Natriumlicht 4,09° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{21} = -44,11^\circ (\pm 0,2^\circ)$

II. 0,1418 g Substanz. Gesamtgewicht 1,5652 g. $d_4^{21} = 1,031$. Drehung für Natriumlicht bei 21° im 1-dem-Rohr 4,09° nach links ($\pm 0,02^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{21} = -43,79^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

Die Glucosidoglykolsäure schmilzt bei 165—167° (korr.). Sie schmeckt ziemlich stark sauer, etwa wie Äpfelsäure, und ist in Wasser sehr leicht löslich. Von heißem Methylalkohol wird sie ziemlich rasch gelöst, viel schwerer schon von Äthylalkohol. In den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie schwer- bis unlöslich.

Die konzentrierte wäßrige Lösung wird durch eine 10 prozentige Lösung von zweifach basischem Bleiacetat nicht gefällt. Die Säure reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch einstündiges Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad wird sie hydrolysiert. Von Emulsin wird weder die freie Säure noch ihr Calciumsalz (s. u.) angegriffen. Selbst nach achttägigem Aufbewahren mit der doppelten Menge Emulsin, käuflichem sowohl wie aus Aprikosenkernen hergestelltem¹⁾, im Brutraume konnte keine Spaltung festgestellt werden.

Die bisher untersuchten Salze sind alle in Wasser leicht löslich. Die wäßrige Lösung der Säure löst Calciumcarbonat beim Schütteln in der Kälte auf. Nach dem Filtrieren und Verdunsten bleibt das Calciumsalz in amorphen, glasigen Krusten zurück. Es wurde im Alkoholdampf bei 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

¹⁾ Bertrand und Compton, Bull. Soc. Chim. Paris [4] VII, 996 (1910).

0,0663 g gaben 0,0076 CaO.

0,1068 g „ 0,0123 CaO.

| Ber. für $(C_6H_{13}O_8)_2Ca$ (514,30) | | Gef. | |
|--|------|------|------|
| Ca | 7,80 | 8,19 | 8,23 |

Auf die gleiche Weise wurden das Zink-, Barium-, Blei- und Quecksilbersalz, alle in amorphem Zustand, dargestellt.

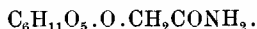
Krystallisiert haben wir nur das Natriumsalz erhalten. 0,5 g Säure wurden in 10 ccm Methylalkohol heiß gelöst und mit methylalkoholischer Natronlauge tropfenweise versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion. Der dabei entstehende geringe Niederschlag wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat hatten sich nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank mikroskopische, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Blättchen abgeschieden. Die Ausbeute betrug 0,3 g. Zur Analyse wurde im Alkoholdampf bei 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1432 g gaben 0,0401 Na_2SO_4 .

| Ber. für $C_8H_{18}O_8Na$ (260,10) | | Gef. | |
|------------------------------------|------|------|--|
| Na | 8,84 | 8,76 | |

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert neutral.

β -d-Glucosidoglykolsäureamid,



Eine Lösung von 12 g Tetracetylglucosidoglykolsäureäthylester in 18 ccm Methylalkohol wurde durch eine Kältemischung gekühlt, mit Ammoniakgas gesättigt, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, dann unter geringem Druck zum Sirup eingedampft und dieser schnell in 30 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst. Beim Reiben und Abkühlen begann das Glucosid bald, sich in kleinen, zu Krusten vereinigten Drusen abzusetzen. Nach 12 stündigem Stehen betrug ihre Menge 5,4 g oder 82 Proz. d. Th.

Zur Analyse wurden 1,8 g aus 100 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen, zum Teil schön

ausgebildeten, sechsseitigen Prismen erhalten. Sie wurden im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1588 g gaben 0,2341 CO₂ und 0,0944 H₂O.

0,1664 g „ 8,1 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 12,5° und 752 mm Druck.

| | Ber. für C ₈ H ₁₅ O ₇ N (237,13) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 40,48 | 40,21 |
| H | 6,38 | 6,65 |
| N | 5,91 | 5,70 |

I. (Analysensubstanz) 0,2111 g. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2,0995. $d_4^{18} = 1,034$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 4,45° ($\pm 0,03^\circ$) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{18} = -42,80^\circ (\pm 0,3^\circ)$.

II. (Noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert) 0,1252 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 1,2751. $d_4^{18} = 1,034$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 4,39° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{18} = -43,24^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

Das Amid beginnt gegen 162° zu sintern und schmilzt bei 167° (korr.). Es schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Methylalkohol ziemlich leicht, in Äthylalkohol schwer, in den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer- bis unlöslich.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es leicht hydrolysiert. Auch durch Emulsin wird es ziemlich rasch angegriffen.

0,1418 g Substanz wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 0,1 g Emulsin (käuf.) 24 Stunden im Brutraume aufbewahrt. Nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat ergab die Titration mit Fehling'scher Lösung 0,075 g Traubenzucker. Mithin waren etwa 70 Prozent des Glucosids gespalten.

Verschiedene Versuche, die Amidgruppe durch Wasserentziehung in Nitril zu verwandeln, sind erfolglos geblieben. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhielten wir statt des acetylierten Nitrils ein Produkt, dessen Analyse am besten auf ein *Pentacetat* des *Glucosidglykolsäureamids* stimmt. Man kann sich die Bildung

eines solchen Körpers durch die Annahme, daß ein Acetyl in die Amidgruppe eintritt, erklären. Wir bemerken jedoch ausdrücklich, daß die Verbindung nicht genügend untersucht ist, um ein abschließendes Urteil über ihre Struktur abzugeben.

3 g Glucosidoglykolsäureamid wurden mit 60 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 70—80° möglichst verdampft, der sirupöse Rückstand mit 90 ccm absolutem Äther durch kurzes Kochen aufgenommen und die trübe, schwach gelbe Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, in den Eisschrank gestellt. Nach 24 Stunden hatten sich kleine Nadeln in kugeligen Aggregaten an den Wänden festgesetzt. Sie wurden abfiltriert und aus 15 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 1,3 g. Die ätherische Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade verdampft, der zurückbleibende gelbe Sirup mit 50 ccm Äther übergossen und in den Eisschrank gestellt. Nach 3 Tagen konnte so noch 1 g allerdings ziemlich unreinen Produktes gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug also 2,3 g oder etwa 41 Proz. d. Th.

Zur Analyse wurde das Amid noch 5mal aus Methylalkohol umkrystallisiert und so in rein weißen Nadeln erhalten, die nicht scharf bei 146—149° (korr.) schmolzen.

0,1710 g gaben 0,3029 CO₂ und 0,0889 H₂O.

0,1865 g „ 4,8 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 19° und 752 mm Druck.

0,2000 g gaben 5,2 ccm Stickgas ebenso bei 17° und 768 mm Druck.

| Ber. für C ₁₅ H ₂₅ O ₁₂ N (447,21) | | Gef. |
|---|-------|-----------|
| C | 48,30 | 48,31 |
| H | 5,64 | 5,82 |
| N | 3,13 | 2,94 3,06 |

Der Körper ist sehr leicht löslich in Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und sehr schwer in Petroläther und Ligroin. In kaltem Wasser ist er nur wenig löslich, durch heißes wird er ziemlich rasch zerstört.

Durch 20stündiges Stehen mit überschüssigem methylalkoholischem Ammoniak wurde er in Glucosidoglykolsäureamid zurückverwandelt.

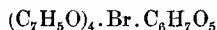
Um zu prüfen, ob die bequeme Darstellungsweise der Acetobromglucose aus Pentacetat und Eisessig-Bromwasserstoff auch bei anderen Acylderivaten der Glucose brauchbar sei, haben wir ihre Pentabenzoylverbindung der gleichen Behandlung unterworfen und so in der Tat ein analoges Benzoyl-Bromderivat $(C_7H_5O)_4.Br.C_6H_7O_5$ erhalten. Bei der Behandlung mit Methylalkohol und Silberoxyd tauscht es ebenfalls sein Brom gegen Methoxyl aus und durch nachträgliche Abspaltung der Benzoylgruppen erhielten wir β -Methylglucosid. Wir geben dementsprechend der Bromverbindung den Namen β -Benzobrom-d-glucose.

Die von Skraup¹⁾ zuerst dargestellte *Pentabenzoylglucose* haben wir im wesentlichen nach der späteren Vorschrift von Panormoff²⁾ dargestellt. Da wir in der Literatur keine Angabe über das Drehungsvermögen fanden, so haben wir es für die Lösung in Chloroform bestimmt.

I. 0,2696 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 3,2347 g.
 $d_4^{19} = 1,452$. Drehung bei 19° für Natriumlicht im 1-dcm-Rohr $3,07^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin
 $[\alpha]_D^{19} = +25,37^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

II. 0,2510 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 3,1937 g.
 $d_4^{20} = 1,453$. Drehung für Natriumlicht bei 20° im 1-dcm-Rohr $2,90^\circ$ nach rechts. Mithin
 $[\alpha]_D^{20} = +25,40^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

β -Benzobrom-d-glucose,



8 g Pentabenzoylglucose wurden in 120 ccm Eisessig heiß gelöst, die Lösung nach dem Abkühlen auf

¹⁾ Monatshefte für Chemie X, 396 (1889).

²⁾ Chem. Zentralblatt 1891 II, 853.

Zimmertemperatur mit 100 g einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und eine Stunde bei etwa 18° aufbewahrt. Die schwach gelbe Flüssigkeit wurde dann in 1 Liter eiskaltes Wasser gegossen, der entstehende Niederschlag abgesaugt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute etwa 8 g. Löst man diese in 300 ccm heißem Ligroin, so fällt beim Erkalten ein zwar amorphes, aber doch recht reines Produkt aus (6 g). Um es krystallisiert zu gewinnen, löst man in etwa 15 Teilen Amylalkohol bei 80—90° und kühlt sehr langsam ab, wobei in der Regel feine weiße Nadelchen ausfallen.

Zur Analyse wurde im Vacuumexsiccator getrocknet. Der amorphe Körper gab:

0,1709 g gaben 0,3892 CO₂ und 0,0659 H₂O.

0,2014 g „ 0,0560 AgBr.

| | Ber. für C ₈ H ₂₇ O ₉ Br (659,14) | Gef. |
|----|--|-------|
| C | 61,90 | 62,11 |
| H | 4,13 | 4,32 |
| Br | 12,13 | 11,83 |

Die krystallisierte Substanz gab:

0,1610 g gaben 0,3687 CO₂, 0,0614 H₂O.

0,1949 g „ 0,0537 AgBr.

| | Gef. |
|----|-------|
| C | 62,46 |
| H | 4,27 |
| Br | 11,73 |

Das Drehungsvermögen wurde in Toluollösung bestimmt.

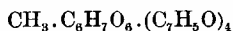
I. 0,2925 g Substanz (amorph.). Gesamtgewicht der Lösung 2,4608 g, $d_4^{20} = 0,9051$. Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 14,88° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +138,3^\circ$.

II. 0,2166 g Substanz (krystallisiert). Gesamtgewicht der Lösung 1,9385 g, $d_4^{20} = 0,9009$. Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 14,57° ($\pm 0,03^\circ$) nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = 144,7^\circ (\pm 0,3^\circ)$.

- III. 0,1841 g Substanz (krystallisiert). Gesamtgewicht der Lösung 1,6914 g, $d_4^{19} = 0,9013$. Drehung bei 19° für Natriumlicht im 1-dcm-Rohr $14,23^\circ (\pm 0,03^\circ)$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +145,1^\circ (\pm 0,3^\circ)$.

Die krystallisierte Benzobromglucose schmolz bei $125\text{--}128^\circ$ (korr.). Sie war sehr leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, ziemlich leicht in Äther und Alkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol, schwer in Petroläther, so gut wie unlöslich in Wasser.

Tetrabenzoyl- β -methyl-d-glucosid,



11 g Benzobromglucose wurden mit 300 ccm Methylalkohol aufgekocht, wobei nur ein Teil in Lösung ging, die noch warme Flüssigkeit mit 5 g frischem trockenem Silberoxyd versetzt und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurden noch 100 ccm Methylalkohol zugegeben, kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht und filtriert. Im Filtrat hatte sich nach 24stündigem Stehen in Eis das Tetrabenzoylmethylglucosid in weißen Nadelchen ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde wiederholt zum Auskochen der Silbersalze benutzt und gab beim Abkühlen neue Krystallisationen. Gesamtausbeute 7 g oder 69% d. Th.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurden 2 g aus 300 ccm Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1821 g gaben 0,4591 CO_2 , 0,0816 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (610,24) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 68,83 | 68,76 |
| H | 4,96 | 5,01 |

- I. 0,2062 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung in Chloroform 2,8826 g, $d_4^{19} = 1,471$. Drehung bei 19° für Natriumlicht im 1-dcm-Rohr $3,24^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +30,79^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

- II. 0,2112 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 2,9839 g. $d_4^{20} = 1,468$. Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dcm-Rohr $3,22^\circ (\pm 0,03^\circ)$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +30,99 (\pm 0,3^\circ)$.

Der Körper schmilzt bei 160—162° (korr.). Er ist in Aceton, Chloroform und Essigester sehr leicht löslich, schwer in Äthylalkohol, noch schwerer in Äther und so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

Um die Verbindung in β -Methylglucosid zu verwandeln, haben wir 5 g mit einer Lösung von 5 g Natrium in 250 ccm gewöhnlichem Alkohol 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann vom ausgeschiedenen Natriumbenzoat filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 50 ccm Wasser aufgenommen, unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die Benzoesäure ausgeäthert, dann die Lösung mit Natronlauge genau neutralisiert und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand ließ sich das β -Methylglucosid durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation der eingengten Lösung leicht isolieren. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das β -Methylglucosid wurde identifiziert durch den Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Emulsin, die spezifische Drehung (gefunden $[\alpha]_D^{20} = -31,6^\circ$) und die Analyse der lufttrocknen Substanz.

0,1609 g gaben 0,2449 CO₂ und 0,1095 H₂O

| Ber. für C ₇ H ₁₄ O ₆ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O (203,12) | | Gef. |
|--|-------|-------|
| C | 41,36 | 41,51 |
| H | 7,44 | 7,62 |

Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen II;

von *P. Pfeiffer*.

Unter experimenteller Mitarbeit von *B. Friedmann*,
Z. Goldberg, *E. Pros* und *V. Schwarzkopf*.

(Eingelaufen am 13. Juni 1911.)

1. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich in kurzen Zügen eine Theorie der Halochromieerscheinungen entwickelt. Sie beruht auf folgendem Gedanken- gang: Bei der Anlagerung von Metallsalzen und Säuren an Carbonylverbindungen $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > C=O$ bindet sich der Ad- dend koordinativ an das Sauerstoffatom der Carbonyl- gruppe: $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > C=O \dots MeX_n$, $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > C=O \dots HX$; die Folge wird sein, daß nur hier Absättigung von Affinitäts- beträgen stattfindet. Dem Addenden steht nun zunächst die geringe Affinität (Residualaffinität) der am Sauer- stoff vorhandenen Partialvalenz zur Verfügung. Nach- dem diese abgesättigt ist, wird im allgemeinen, nach den starken Wärmetönungen der Additionsreaktionen zu schließen, noch darüber hinaus Affinität des Sauerstoffatoms beansprucht werden, so daß dann not-

¹⁾ Diese Annalen **376**, 285 (1910). Herr Prof. Rosenheim war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß einige der von mir beschriebenen Verbindungen schon von ihm und seinen Schülern (den Herren Aron und Schnabel) erhalten worden waren. Sie waren mir deshalb leider unbekannt geblieben, weil sie nur in den Dissertationen der beiden Mitarbeiter angegeben sind. Es handelt sich um folgende Körper: $SnCl_4, 2C_6H_5CHO$; $SnCl_4, 2C_6H_5COCH_3$; $SnCl_4, 2C_6H_5 \cdot COOH$; $SnCl_4, 2C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$; $SnCl_4, 2C_6H_4(OH)CHO(o.)$ Unsere beiderseitigen Beobachtungen er- gänzen sich aufs beste.

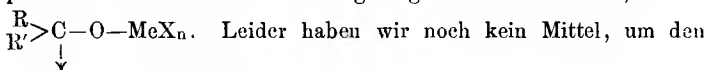
wendigerweise am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe freie Affinität auftreten, bzw. die dort schon vorhandene freie Affinität verstärkt werden muß; das Kohlenstoffatom wird auf diese Weise mehr oder weniger ungesättigt werden, sich also in einem größeren oder geringeren Grade dem dreiwertigen Zustand nähern, etwa dem Zustand, wie er dem Zentralatom des Triphenylmethyls zukommt. Symbolisch wollen wir das folgendermaßen ausdrücken¹⁾:

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O}\dots\text{MeX}_n \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} \quad \downarrow \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O}\dots\text{HX} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} \quad \downarrow$$

Auf die Entstehung solch ungesättigter Einzelkohlenstoffatome führe ich nun die Halochromieerscheinungen zurück; ich bin also der Ansicht, daß sich diese ungesättigten C-Atome den farbgebenden Gruppen C=C, C=O, N=O usw. anschließen, deren chromophore Natur ja ebenfalls durch ihren ungesättigten Charakter bedingt wird.²⁾

Im Sinne der modernen Elektronentheorie wird man annehmen, daß das mehr oder weniger starke Ungesättigtsein des Carbonyl-Kohlenstoffatoms mit einer entsprechen-

¹⁾ In der ersten Mitteilung sind die Formeln der Additionsprodukte mit einfachen Bindungen geschrieben worden, z. B.:



wechselnden Affinitätswert der doppelten und koordinativen Bindungen symbolisch auszudrücken. Zur Vermeidung von Irrtümern scheint es mir aber zweckmäßig zu sein, vorläufig die Doppelstriche und Punkte in den Formeln beizubehalten.

²⁾ Vor kurzem haben Sehlenk u. Weickel, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1182 (1911) gezeigt, daß die tieffarbigen, von Beckmann und Paul zuerst beschriebenen Alkalimetallverbindungen der aromatischen Ketone die Konstitution $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{O}-\text{Me} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ besitzen. Sie schließen sich also eng an die Metallsalzadditionsprodukte der Carbonylverbindungen: $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O}\dots\text{MeX}_n \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ an und vermitteln so die Beziehungen der letzteren zu den Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethylreihe. Ihre Existenz bildet eine weitere Stütze für die hier entwickelte Theorie der Halochromieerscheinungen.

den Lockerung eines Valenzelektrons verknüpft ist, was eben spektralanalytisch einer Verschiebung der selektiven Lichtabsorption nach rot zu, also in den sichtbaren Teil des Spektrums, entspricht.

Stellt man sich nun vor, daß die freien Affinitäten der Carbonyl-Kohlenstoffatome in den Metallsalz- und Säureverbindungen durch bestimmte Moleküle, wie Wasser, Alkohol, Benzol usw. abgesättigt werden können, so erhält man, wie das schon in der vorigen Abhandlung auseinandergesetzt worden ist, eine einfache Erklärung für zahlreiche katalytische Wirkungen der Metallsalze und Säuren.

Zur Stütze dieser theoretischen Anschauungen ist es vor allem notwendig zu beweisen, daß die Metallsalz- und Säureverbindungen der Carbonylkörper in der Tat die oben angenommene Konstitution besitzen, daß also die Addenden sich einfach als Ganzes an das Carbonylsauerstoffatom anlagern.

In der letzten Mitteilung habe ich nun gezeigt, daß die bisher bekannten Additionsprodukte der Zinntetrahalogenide an Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide sämtlich unserer Voraussetzung entsprechend konstituiert sind. Die meisten dieser Verbindungen sind aber, bedingt durch die relativ einfache Konstitution der organischen Komponente, farblos oder nur wenig gefärbt, so daß es sich nunmehr darum handelte, auch ausgesprochen farbige Zinnsalzadditionen darzustellen und ihre Konstitutionsverhältnisse klar zu legen. Das ist nun geschehen; die Untersuchung hat ergeben, daß sie alle, ob sie mehr oder weniger tieffarbig sind (gelb, orange, rot, schwarz usw.), ob sie Äthylenlücken, Hydroxylgruppen, Methoxygruppen, Methylendioxygruppen, Dimethylaminogruppen enthalten, die gleiche, allgemeine

Konstitutionsformel $X_4Sn \begin{cases} O=C \begin{cases} R \\ R' \end{cases} \\ O=C \begin{cases} R \\ R' \end{cases} \end{cases}$ besitzen, so daß

die Grundbedingung unserer Theorie — Addition des Metallsalzes an das Carbonylsauerstoffatom — für die Zinnverbindungen jedenfalls erfüllt ist.

Damit ist aber auch für die Säureadditionsprodukte der Carbonylverbindungen die oben angegebene Konstitutionsformel $\begin{matrix} \text{R} \\ > \\ \text{R}' \end{matrix} \text{C}=\text{O} \dots \text{HX}$ als einzig mögliche er-

wiesen, da die noch viel gebrauchten Formeln

$\begin{matrix} \text{R} \\ > \\ \text{R}' \end{matrix} \text{C}=\text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ < \\ \text{X} \end{matrix}$ und $\begin{matrix} \text{R} \\ > \\ \text{R}' \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ < \\ \text{X} \end{matrix}$ den Zusammenhang zwi-

schen Säure- und Metallsalzverbindungen, der ja in den Eigenschaften deutlich hervortritt, nicht erkennen lassen.

Über die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit soll zunächst berichtet werden. Dann möchte ich zeigen, inwieweit die Theorie imstande ist, den Einfluß der Natur der Addenden und der Natur der mit der Carbonylgruppe verbundenen Radikale auf die Farbtiefe der Molekülverbindungen zu erklären.

Das nächste Kapitel wird von dem chemischen Nachweis der ungesättigten Natur der Metallsalz- und Säureverbindungen handeln.

Endlich sollen noch die Farbenreaktionen der Chitone, Triphenylcarbinole und Halogenide vom Typus des Dibenzalacetonchlorids mit Hilfe unserer Theorie erklärt werden, womit dann die wichtigsten Halochromieerscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht sind. Den Schluß des theoretischen Teils bilden Betrachtungen zur Waldenschen Umkehrung, die sich als Konsequenzen meiner Untersuchungen über Molekülverbindungen ergeben haben.

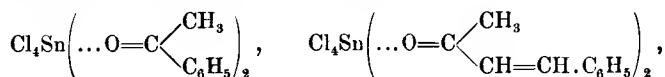
2. Konstitution der farbigen SnCl_4 -Verbindungen I.¹⁾

Einfluß chromophorer Gruppen auf die Farbtiefe.

In der vorigen Abhandlung habe ich unter anderem die Additionsprodukte von SnCl_4 an die beiden aromatischen

¹⁾ Die zu den Farbenreaktionen verwendeten Carbonylverbindungen (siehe diesen und die nächsten Abschnitte) wurden sämt-

Ketone Acetophenon und Benzalacetone beschrieben. Ich konnte zeigen, daß diesen Verbindungen, von denen die erstere farblos, die zweite gelbstichig ist, die folgenden Konstitutionsformeln zukommen:



indem das Zinntetrachloridmolekül koordinativ an die Carbonyl-Sauerstoffatome gebunden ist.

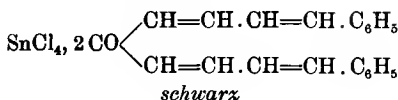
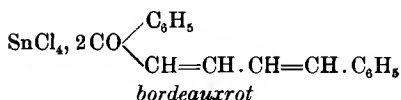
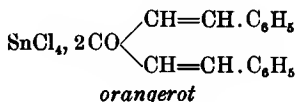
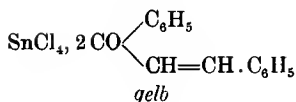
Ihnen schließt sich die farblose Benzophenonverbindung $\text{Cl}_4\text{Sn}\left(\dots\text{O}=\text{C}\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5/2 \end{array}\right)$ an (siehe den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit¹⁾), ferner die von Rosenheim²⁾ und Aron dargestellte, ebenfalls farblose Acetonverbindung $\text{Cl}_4\text{Sn}\left(\dots\text{O}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3/2 \end{array}\right)$.

Es bot nun besonderes Interesse, auch solche Ketone auf ihre Additionsfähigkeit hin zu untersuchen, bei denen ausgesprochene Halochromieerscheinungen nachgewiesen worden sind. Es wurde daher versucht, Zinntetrachlorid an die Ketone Benzalacetophenon, Dibenzalacetone, Cinnamylidenacetophenon und Dicinnamylidenacetone zu addieren. Das ist in der Tat gelungen. Es ließen sich leicht die folgenden vier Verbindungen darstellen, welche alle mehr oder weniger intensiv farbig sind:

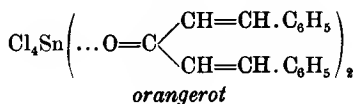
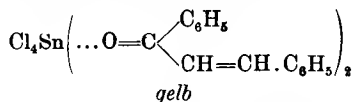
lich sorgfältig gereinigt. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper wurden so lange umkrystallisiert, bis keine Änderung der Eigenschaften mehr zu konstatieren war; die flüssigen Körper wurden entweder über feste Derivate gereinigt (z. B. Zimtaldehyd über das Nitrat, Salicylaldehyd über die Bisulfitverbindung, o-Oxyacetophenon über das K-Salz) oder aber nach mehreren Methoden dargestellt (z. B. o-Oxyacetophenon nach den Methoden von Fries u. Zahn und Anschütz), um so Produkte verschiedener Provenienz miteinander vergleichen zu können.

¹⁾ Kurt H. Meyer konnte diese Verbindung nicht erhalten; Ber. d. d. chem. Ges. 43, 157 (1910).

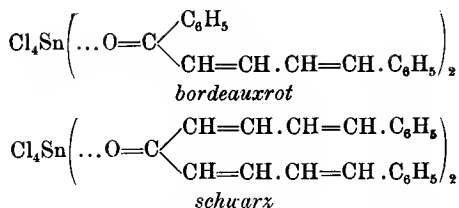
²⁾ Aron, Dissertation Berlin 1903.



Nach diesen Formeln enthalten die farbigen Additionsprodukte der Ketone, ganz unabhängig von der Zahl vorhandener Äthylenlücken, also auch unabhängig von der Tiefe ihrer Farbe, jedesmal 2 Mol. Keton auf 1 Mol. SnCl_4 , sie entsprechen also in ihrer Zusammensetzung vollständig der oben erwähnten farblosen Benzophenonverbindung $\text{SnCl}_4, 2 \text{CO} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ und den übrigen farblosen SnCl_4 -Verbindungen der Ketone. Da nun aber die Farbtiefe all dieser Körper sich ganz gesetzmäßig mit wachsender Zahl der Äthylenlücken von farblos über gelb und rot bis schwarz verschiebt¹⁾, so bleibt uns bei der gleichförmigen Zusammensetzung derselben keine andere Wahl als anzunehmen, daß sie alle, sowohl die farbigen wie die farblosen, nach dem gleichen Schema konstituiert sind. Für die farblosen Verbindungen ist aber in der vorigen Mitteilung die Formel: $\text{Cl}_4\text{Sn} \left(\dots \text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{R} \\ \text{R}' \end{cases} \right)_2$ abgeleitet worden; dieselbe gilt also auch für die entsprechenden farbigen Körper, die wir folgendermaßen formulieren werden:



¹⁾ Siehe auch die von Rosenheim und Levy (Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3662 [1904]) dargestellten Verbindungen des Typus Keton. $\cdot\text{HSnCl}_5$.



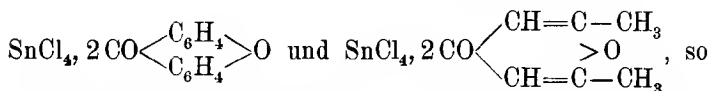
Diese Formeln geben uns die Grundlage zur Erklärung der beobachteten Farbenercheinungen. Gemäß unserer Theorie müssen die Carbonyl-Kohlenstoffatome durch die Addition von Zinntetrachlorid an die Carbonyl-Sauerstoffatome ungesättigt werden, also chromophoren Charakter bekommen; dieser ungesättigte Zustand wird in den vorliegenden Fällen gesetzmäßig durch die vorhandenen Äthylenlücken verstärkt¹⁾ und so die durch ihn bedingte auswählende Lichtabsorption nach dem weniger brechbaren Teil des Spektrums hin verschoben. In diesem Zusammenhang ist auch die von Staudinger²⁾ festgestellte Tatsache für uns von Interesse, daß die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppen für Ketene durch Äthylenlücken, welche den ersteren benachbart sind, ganz erheblich verstärkt wird.

Im Anschluß an diese Untersuchung wurden noch die SnCl_4 -Verbindungen von Phoron, Dimethylpyron und Xanthon dargestellt. Die Phoronverbindung ist farblos; sie besitzt die Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{CO} \begin{cases} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$, entspricht also in ihrer Zusammensetzung dem Dibenzal-acetonkörper $\text{SnCl}_4, 2\text{CO} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$. Auch die SnCl_4 -Verbindungen der beiden Pyrone, Xanthon und Dimethylpyron, von denen die erstere hellgelb³⁾, die letztere aber farblos ist, haben die normale Zusammensetzung

¹⁾ Über den Einfluß des Phenyls auf die Farbe der Molekülverbindungen wird später berichtet werden.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4249 (1909).

³⁾ Diese Verbindung ist inzwischen auch von Gomberg beschrieben worden; diese Annalen **376**, 183 (1910).



daß das Zahlenverhältnis 1:2, in dem ganz allgemein Zinntetrachlorid und Ketone zusammentreten, durch den Brückensauerstoff nicht beeinflußt wird. Wahrscheinlich ist in den beiden Pyronkörpern das Zinntetrachlorid an den Ketosauerstoff gebunden, indem ja letzterer viel reaktionsfähiger als der Äthersauerstoff ist.¹⁾

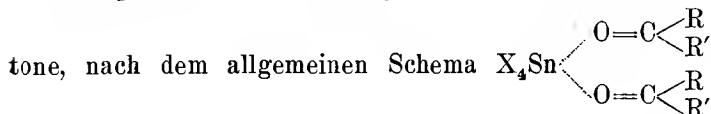
3. Konstitution der farbigen SnCl_4 -Verbindungen II.

Einfluß auxochromer Gruppen auf die Farbe der Molekülverbindungen.

Besonders eingehend wurde der Einfluß studiert, den Hydroxyl und Methoxyl auf die Halochromieerscheinungen der Ketone und Aldehyde, und speziell auf die Farbe und Zusammensetzung ihrer Zinnsalzadditionsprodukte ausüben.

Zur Untersuchung kamen die o-, m- und p-Oxy- und Methoxyderivate des Benzaldehyds und die drei isomeren Oxyacetophenone. Als erstes Ergebnis sei hier hervorgehoben, daß sämtliche dargestellten Verbindungen dieser Aldehyde und Ketone mit Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid die normale Formel $\text{SnX}_4, 2\text{CO} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$ besitzen, so

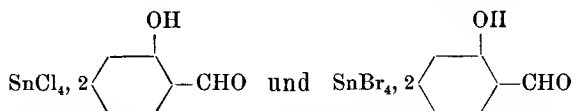
daß also weder o-, noch m- und p-ständige Hydroxyl- und Methoxygruppen (auch nicht die Methylendioxygruppe) einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Körper haben. Dementsprechend werden wir annehmen müssen, daß auch diese Additionsprodukte, ebenso wie die oben besprochenen Verbindungen der ungesättigten Ke-



¹⁾ Siehe hierzu den Verlauf der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron; Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2337 (1910).

konstituiert sind, indem auch hier die Zinnsalzmoleküle koordinativ an die Carbonyl-Sauerstoffatome gebunden sind.

Die beiden Verbindungen des *Salicylaldehyds*

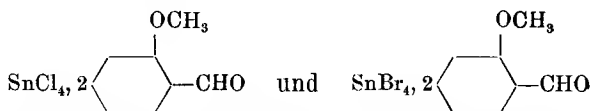


lassen sich leicht aus den Komponenten gewinnen. Sie sind, auch wenn man von besonders gereinigtem Aldehyd ausgeht, tiefgelb gefärbt, unterscheiden sich in dieser Beziehung also wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Benzaldehyds $\text{SnCl}_4, 2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$ und $\text{SnBr}_4, 2 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$, die vollständig farblos sind.

Man könnte nun geneigt sein, das Auftreten von Farbe in diesem speziellen Falle durch eine chinoide Umlagerung des Salicylaldehyds;



zu erklären. Jedoch spricht gegen eine solche Auffassung, daß auch die SnX_4 -Verbindungen des Salicylaldehyd-methyläthers:



eine ausgesprochen gelbe Farbe besitzen, die allerdings nicht ganz so tief ist, wie die der Salicylaldehydkörper. Ferner läßt sich die Tatsache, daß die SnX_4 -Verbindungen des m-Oxybenzaldehyds ebenfalls gefärbt sind (siehe weiter unten) nicht gut mit dieser Annahme vereinigen, indem hier ja m-chinoide Umlagerungen eintreten müßten

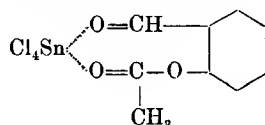
Es liegt also eine typische, auxochrome Wirkung des Hydroxyls- bzw. Methoxyls vor, durch welche der chromophore Charakter der nach unserer Theorie in den

Aldehydadditionsprodukten vorhandenen ungesättigten Aldehydkohlenstoffatome erheblich verstärkt wird.

Als Bestätigung dieser Ansicht fasse ich die Tatsache auf, daß die SnCl_4 -Verbindung des Acetylsalicylaldehyds farblos ist; es wird also auch hier, wie bei der Eigenfarbe organischer Verbindungen, die auxochrome Wirkung des Hydroxyls durch Acetylierung aufgehoben. Die Formel des Additionsproduktes ist folgende:

$\text{SnCl}_4, \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$, so daß das molekulare Verhältnis

der Komponenten in diesem Falle nicht 1:2 sondern 1:1 ist. Diese scheinbare Abweichung der Zusammensetzung der Verbindung von der allgemeinen Regel steht in gutem Einklang mit unseren Formulierungen, indem ja der Acetylsalicylaldehyd zwei additionsfähige Carbonyle besitzt; die Konstitution der Acetylsalicylaldehydverbindung muß also durch die Formel:

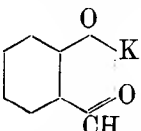


wiedergegeben werden.

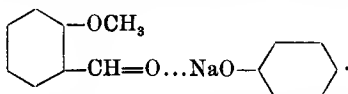
Den farbigen SnX_4 -Verbindungen des Salicylaldehyds entsprechen farbige Säureverbindungen. So ist ja längst bekannt, daß sich Salicylaldehyd mit intensiv oranger Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Hinzugefügt sei, daß sich mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol und Eisessig auf Zusatz von Salicylaldehyd ausgesprochen gelb färben. Isoliert wurde eine schön gelb gefärbte, außerordentlich zersetzliche Verbindung mit Bromwasserstoff der Formel: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, \text{HBr}$. Der Salicylaldehyd-methyläther schließt sich auch im Verhalten gegen Säuren dem Salicylaldehyd an; seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist sattgelb, in HCl -Alkohol und HCl -Eisessig hellgelb gefärbt.

Man weiß, daß Salicylaldehyd mit Ammoniak und wäßrigen Alkalien schön gelb gefärbte Lösungen gibt

und daß sich ferner feste gelbe Alkalisalze dieses Aldehyds darstellen lassen. Auch diese Farbenerscheinungen können leicht auf die Herausbildung ungesättigter Carbonyl-Kohlenstoffatome zurückgeführt werden. So wird man annehmen, daß in dem gelben Kaliumsalz des Salicylaldehyds das Kaliumatom koordinativ an den

Aldehydsauerstoff gebunden ist¹⁾:  und so die

Rolle übernimmt, welche in den Säureverbindungen das Wasserstoffatom und in den Zinnsalzadditionen das Zinnatom spielt.²⁾ Gestützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß eine ätherische Lösung des Salicylaldehydmethyläthers durch eine ätherische Lösung von Natriumphenolat ausgesprochen gelb gefärbt wird³⁾ (Phenol selbst und Natriumhydroxyd geben keine Färbungen); man wird für diese Farbenreaktion kaum eine andere Erklärung geben können, als daß sich Natriumphenolat koordinativ an den Salicylaldehydmethyläther anlagert:

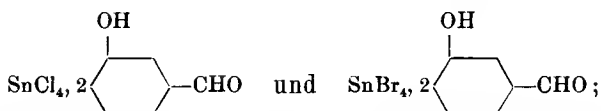


Besonders interessant ist ein Vergleich der Halochromieerscheinungen des Salicylaldehyds und seines Methyläthers einerseits und der isomeren o- und p-Verbindungen andererseits. Folgende Resultate der Untersuchung seien hier mitgeteilt: m-Oxybenzaldehyd gibt mit Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid, genau wie Salicylaldehyd, ausgesprochen gelb gefärbte Verbindungen, dieselben besitzen die Formeln:

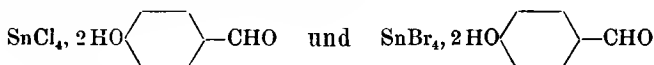
¹⁾ Siehe hierzu Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3053 (1910).

²⁾ Auf die Formulierung der in den alkalischen Lösungen vorhandenen farbigen Ionen werde ich später zurückkommen.

³⁾ Um die Bildung von Salicylaldehydnatrium zu vermeiden, wurde bei dieser Reaktion nicht Salicylaldehyd, sondern Salicylaldehydmethyläther genommen.



hingegen sind die analog zusammengesetzten Verbindungen des p-Oxybenzaldehyds:

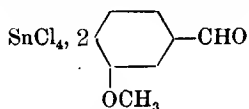


ganz farblos.

Ähnliche Unterschiede zeigen die drei Aldehyde beim Behandeln mit Säuren und Alkalien. So löst konz. Schwefelsäure Salicylaldehyd mit oranger, m-Oxybenzaldehyd mit tiefgelber, p-Oxybenzaldehyd aber mit nur hellgelber Farbe; ferner ist die HBr-Verbindung des Salicylaldehyds tiefgelb, die des p-Oxybenzaldehyds aber farblos¹⁾ (die des m-Oxybenzaldehyds ist noch nicht dargestellt worden). Mit wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak geben Salicylaldehyd und m-Oxybenzaldehyd²⁾ schön gelbe Lösungen, während sich p-Oxybenzaldehyd in diesen Reagenzien wiederum farblos löst.

Daß sich die Methyläther der Oxybenzaldehyde ihren Grundkörpern anschließen, ersieht man z. B. daraus, daß die Lösungsfarbe von Salicylaldehydmethyläther und m-Oxybenzaldehydmethyläther in konz. Schwefelsäure tiefgelb, die der isomeren p-Verbindung aber nur hellgelb ist. Von den SnCl₄-Verbindungen der drei Methoxybenz-

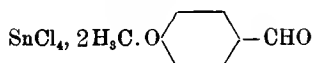
aldehyde ist nur die o-Verbindung $\text{SnCl}_4, 2 \text{ } \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CHO} \end{array}$ ausgesprochen gelb gefärbt; die m-Verbindung:



¹⁾ Gomberg, diese Annalen 376, 183 (1910).

²⁾ Hantzsch betont Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1086 (1906) die stark farbige Natur der Lösung von m-Nitrophenol in wäßrigem Alkali.

ist fast farblos, die p-Verbindung:



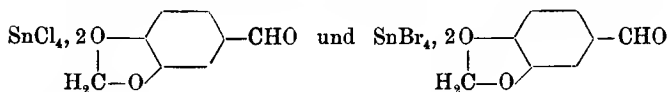
ganz farblos; auch hier zeigt sich wiederum der Gegensatz zwischen o- und p-Stellung, der zwischen m- und p-Stellung tritt nicht deutlich hervor.¹⁾

Zusammenfassend konstatieren wir also, daß bei den Molekülverbindungen der Oxy- und Methoxybenzaldehyde die Hydroxyl- und Methoxygruppe ihre stärkste auxochrome Wirkung nicht etwa, wie man erwarten sollte, in der o- und p-, sondern in der o- und m-Stellung entfalten, und zwar ist der Einfluß der beiden Gruppen dann besonders ausgeprägt, wenn sie sich in o-Stellung zum Aldehydrest befinden.²⁾

Auch die *Oxyacetophenone* zeigen ganz analoge Gesetzmäßigkeiten.³⁾ So löst konz. Schwefelsäure o- und m-Oxyacetophenon mit tiefgelber Farbe, p-Oxyacetophenon aber vollständig farblos; ferner geben wäßriges Alkali und wäßriges Ammoniak gelbe Lösungen mit der o- und m-Verbindung, aber farblose Lösungen mit der p-Verbindung. Bei der Einwirkung von SnCl_4 treten in diesem Falle keine charakteristischen Unterschiede auf, indem die entstehenden Additionsprodukte farblos (p-Verbindung) bzw. fast farblos (o- und m-Verbindung) sind.

Die SnCl_4 -Verbindung des o-Oxyacetophenons konnte nur im Gemenge mit dem Substitutionsprodukt

¹⁾ Es haben sich auch die beiden Piperonalverbindungen

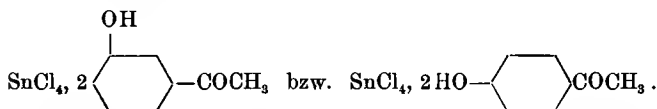


darstellen lassen; sie sind hellgelb gefärbt.

²⁾ In gewissen Fällen scheint die p-Oxygruppe direkt abschwächend auf die Halochromieerscheinungen zu wirken.

³⁾ Siehe hierzu auch die Angaben in der Dissertation von Fr. Thoma (Bern 1910; unter Leitung von v. Kostanecki) über das Verhalten komplizierterer Ketone.

$C_6H_4 \begin{cases} OSnCl_3 \\ COCH_3 \end{cases}$ erhalten werden; die Additionsprodukte des m- und p-Oxyacetophenons besitzen die normale Zusammensetzung:



Diese bei den Oxyaldehyden und Oxyketonen festgestellten Gesetzmäßigkeiten¹⁾ scheinen mir von Bedeutung für das Verständnis der Liebermann-Kostaneckischen Beizenregel zu sein; ich werde demnächst auf sie zurückkommen.

Erwähnt sei schon an dieser Stelle, daß diejenigen Carbonylverbindungen, deren Carbonyl durch eine Äthylengruppe vom Benzolrest getrennt ist, sogen. normales Verhalten zeigen, indem hier die Farbenreaktionen bei den o- und p-Oxykörpern und ihren Methyläthern ausgeprägter als bei den isomeren m-Verbindungen sind.²⁾ So lösen sich von den drei isomeren Oxyzimtsäuren die o- und p-Verbindung mit satter Farbe in konz. Schwefelsäure (die o-Verb. tiefgelb, die p-Verb. orange) und in wäßrigem Ammoniak und wäßrigem Alkali (schön gelb), während die isomere m-Verbindung mit diesen Reagenzien nur schwach gelbe Lösungen gibt. Ferner sind, wie Baeyer u. Villiger gezeigt haben, die Lösungsfarben des o- und p-Dimethoxydibenzalacetons viel intensiver als die des m-Isomeren.

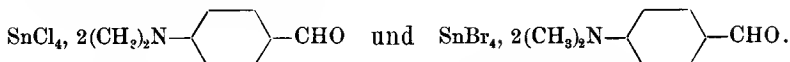
Von Carbonylverbindungen mit auxochromer Dimethylaminogruppe ist bisher nur der p-Dimethylaminobenzaldehyd auf seine Additionsfähigkeit hin untersucht worden. Er gibt mit Zinntetrachlorid und Zinntetra-

¹⁾ Sie treten auch bei den Oxybenzophenonen auf.

²⁾ Am ausgeprägtesten im allgemeinen bei den p-Verbindungen.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

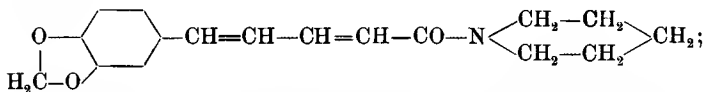
bromid die schön gelb gefärbten, normal zusammengesetzten Verbindungen:



Wie zu erwarten, ist das Additionsprodukt von Acetyl-p-aminobenzaldehyd an Zinntetrachlorid farblos, indem ja auch bei den Verbindungen mit Eigenfarbe die auxochrome Wirkung der Aminogruppe durch Acetylierung aufgehoben wird.

4. Halochromie des Piperins.

Das Piperin besitzt bekanntlich die Konstitutionsformel:



es ist also das Piperidin einer Methylenedioxcinnamylidenacrylsäure, so daß sich an ihm der Einfluß studieren läßt, den chromophore und auxochrome Gruppen gemeinschaftlich auf die Halochromieerscheinungen ausüben.

Da aber bisher überhaupt noch keine Metallsalzverbindungen von Piperididen bekannt waren, so wurden zunächst die SnCl_4 -Verbindungen zweier einfach konstituierter Körper dieser Gruppe, des Benzoyl- und des Cinnamoylpiperidids dargestellt, um so zu sehen, ob der Piperidinring das molekulare Verhältnis, in dem sonst die Addenden zusammentreten, beeinflußt.

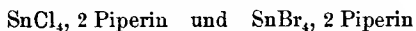
Das Experiment hat gezeigt, daß die Verbindungen der Piperidide in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften völlig den in der vorigen Abhandlung beschriebenen Säureamidverbindungen:

$\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONH}_2$ und $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CONH}_2$, entsprechen, also die normalen Formeln:

$\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONC}_5\text{H}_{10}$ und $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CONC}_5\text{H}_{10}$ besitzen.

Es wurde nun versucht, auch an Piperin Metallsalze zu addieren; das ist in der Tat gelungen. Es lassen

sich leicht die beiden SnX_4 -Verbindungen



darstellen. Diese Körper besitzen also, trotz der recht komplizierten Struktur des Piperins, die ganz normale Zusammensetzung sonstiger Säureamidverbindungen, sie sind aber, im Gegensatz zu den entsprechenden Benzoyl- und Cinnamoylverbindungen, die alle farblos sind, intensiv gelb gefärbt. Auf ihre Konstitution komme ich noch weiter unten zurück.

Daß das Piperin auch mit Säuren schöne Farbenreaktionen zeigt, ist schon längst bekannt. So dient ja zur Charakterisierung und Erkennung des Piperins die Tatsache, daß sich dieses Alkaloid in konz. Schwefelsäure mit tieforangeroter Farbe löst.¹⁾ Von „Salzen“ des Piperins waren bisher nur die folgenden, anomal zusammengesetzten Verbindungen isoliert worden:²⁾ das

gelbrote Chloroplateat $\left(\begin{array}{c} \text{Piperin} \\ \text{Piperin} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{H} \right)_2 \text{PtCl}_6$, das gelbe

Quecksilberchloriddoppelsalz $\begin{array}{c} \text{Piperin} \\ \text{Piperin} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{HHgCl}_3$ und das

stahlblaue Perjodid $\begin{array}{c} \text{Piperin} \\ \text{Piperin} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{HJ}_3$.

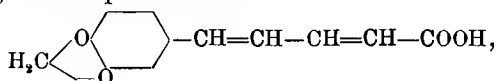
Wir haben zur Ergänzung noch die beiden schön gelb gefärbten Halogenostanneate $(\text{Piperin} \cdot \text{H})_2 \text{SnCl}_6$ und $(\text{Piperin} \cdot \text{H})_2 \text{SnBr}_6$ dargestellt; sie lassen sich leicht aus halogenwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisieren. Diesen Doppelsalzen schließen sich die beiden ebenfalls gelb gefärbten halogenwasserstoffsauen Salze: Piperin, HCl und Piperin, HBr , ferner das orangefarbene saure Hydrochlorid Piperin, H_2Cl_2 an; die beiden ersteren Salze erhält man durch Einleiten von HCl - bzw. HBr -Gas in die Benzollösung des Piperins, das letztere durch tage-

¹⁾ Versetzt man eine Eisessiglösung des Piperins mit konz. Schwefelsäure, so färbt sie sich tieforangerot; aus dieser farbigen Lösung fällt auf Zusatz von Wasser unverändertes Piperin aus.

²⁾ Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, Bd. VIII S. 52 (1901).

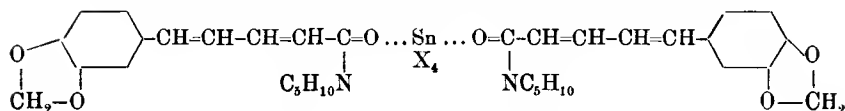
langes Behandeln von festem Alkaloid mit trockenem HCl; alle drei Verbindungen werden, wie übrigens auch die Doppelsalze, durch Wasser sofort hydrolysiert.

Es lag nun nahe anzunehmen, daß in diesen farbigen Metallsalz- und Säureverbindungen des Piperins die Addenden an den Carbonylsauerstoff und nicht etwa an den Stickstoff des Piperidinringes gebunden sind. In der Tat zeigt die Piperinsäure



die ja überhaupt keinen Stickstoff enthält, ähnliche Farbenreaktionen wie Piperin; so löst sie sich, wie das Alkaloid, in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter, in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig mit tiefgelber Farbe.

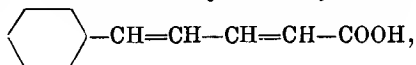
Wir werden demnach den SnX_4 -Verbindungen des Piperins die folgende Konstitutionsformel zuerteilen:



und selbstverständlich die Säureverbindungen ganz analog formulieren.

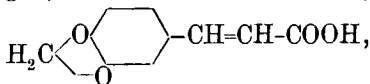
Auch beim Piperin sind also, wie bei den übrigen Carbonylverbindungen, die Farbenerscheinungen in erster Linie auf die Herausbildung ungesättigter Carbonylkohlenstoffatome zurückzuführen. Da nun aber die SnCl_4 -Verbindungen des Benzoyl- und Cinnamoylpiperidids nach obigem farblos sind, so ist noch die Frage zu beantworten, ob die chromophore Natur dieser C-Atome durch die auxochrome Methylendioxygruppe oder die beiden chromophoren Äthylenlücken verstärkt wird. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß beide Faktoren maßgebend sind.

Die Wirkung der Methylendioxygruppe zeigt sich z. B. darin, daß die Cinnamylidenacrylsäure



weniger ausgeprägte Farbenreaktionen gibt als ihr Methylendioxyderivat, die Piperinsäure. So löst sie sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe, in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig fast farblos, während Piperinsäure sich in diesen Reagenzien mit orangeroter bzw. tiefgelber Farbe löst. Auch gegen geschmolzene Trichloressigsäure treten analoge Differenzen auf; die Cinnamylidenacrylsäurelösung ist farblos, die Piperinsäurelösung hingegen gelb.

Daß auch die benachbarten Äthylenlücken zu den Farbenerscheinungen beitragen, ist daraus zu entnehmen, daß die Piperonylacrylsäure



die sich von der Piperinsäure durch das Fehlen einer Äthylenlücke unterscheidet, mit konz. Schwefelsäure nur eine tiefgelbe, mit HCl-Eisessig nur eine blaßgelbe Lösung gibt.

Warum sind aber die Farben der Verbindungen des Piperins und der Piperinsäure, da doch sowohl auxochrome wie chromophore Gruppen die Wirkung des ungesättigten Carbonyl-Kohlenstoffatoms unterstützen, nicht viel tiefer (man denke z. B. an die Verbindungen der ungesättigten Ketone)? Diese Frage findet ihre Beantwortung durch die Erörterungen des nächsten Kapitels über den Einfluß der funktionellen Natur der Carbonylverbindungen auf die Halochromieerscheinungen.

5. Abhängigkeit der Halochromieerscheinungen von der funktionellen Natur der Carbonylverbindungen.

In diesem Abschnitt soll die Frage erörtert werden, wie sich Carbonylverbindungen $R-CO-A$ mit gleichem organischem Radikal $RCO-$, aber verschiedener funktioneller Natur des mit dem Radikal verbundenen Restes A in bezug auf ihre Halochromieerscheinungen zueinander verhalten; es werden dementsprechend solche Aldehyde,

Ketone, Säuren, Ester und Amide miteinander verglichen, die derselben Verbindungsreihe angehören.

Als farbgebende Reagenzien wurden konz. Schwefelsäure, mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol und Eisessig und Zinntetrachlorid gewählt.¹⁾

In der Benzoyl- und Cinnamoylreihe treten ausgesprochene Halochromieerscheinungen nur mit konz. Schwefelsäure auf, und zwar zeigen nur die Aldehyde und Ketone beider Reihen mit diesem Reagens Farbenreaktionen. So lösen sich Benzaldehyd und Acetophenon in konz. Schwefelsäure gelb, Zimtaldehyd und Benzalacetone orange, während die entsprechenden Lösungen von Benzoesäure, Benzoesäureester, Benzamid und Zimtsäure, Zimtsäureester, Zimtamid farblos sind. In der Reihe der Carbonylverbindungen mit zwei Äthylenlücken $C_6H_5 \cdot CH=CH-CH=CH-CO \cdot A$ konstatieren wir parallel hiermit folgendes: Cinnamylidenacetone gibt mit konz. Schwefelsäure eine tieforangefarbene Lösung, hingegen sind die Lösungen von Cinnamylidenacrylsäure und Cinnamylidenacrylsäuremethylester in H_2SO_4 nur gelb gefärbt. Analog sind die Unterschiede im Verhalten dieser Verbindungen gegen Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoff. Während die Lösungen der Säure und des Esters in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig fast farblos und in Benzol + $SnCl_4$ hellgelb sind, gibt das Methylketone der Reihe mit diesen Reagenzien ausgesprochene Halochromieerscheinungen; die betreffenden Lösungen sind tieforangefarben.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Salicyl-

¹⁾ Bei den Halochromieerscheinungen in Lösungen spielen natürlich auch die Dissoziationsverhältnisse der in denselben vorhandenen Molekülverbindungen eine Rolle. Nur glaube ich, daß sie bei der hier untersuchten Frage nicht wesentlich ins Gewicht fallen, da es sich darum handelt, ob die zu vergleichenden Lösungen verschiedenartige Farben besitzen oder ob die eine farbige, die andere farblos ist; daß auch in den farblosen Lösungen Additionsprodukte vorhanden sind, ist bei der Existenz zahlreicher, farbloser SnX_4 -Verbindungen der Carbonylkörper nicht zu bezweifeln.

o-Methoxybenzoyl- und m-Oxybenzoylreihe. Die folgenden Tabellen mögen hierüber orientieren:

Salicylreihe.

| | Konz. H_2SO_4 | HCl + Eisessig HCl + Alkohl | Wäßrige KOH | Wäßriges NH_3 | $SnCl_4$ - Verb. |
|------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Salicyl- aldehyd | orange- farben | gelb | gelb | gelb | gelb |
| o-Oxyaceto- phenon | tiefgelb | schwach gelbstichig | gelb ¹⁾ | gelb ¹⁾ | — |
| Salicylsäure | farblos | farblos | farblos | farblos | — |
| Salicylsäure- ester | farblos | farblos | farblos | farblos | — |
| Salicylamid | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos |

o-Methoxybenzoylreihe.

| | Konz. H_2SO_4 | HCl + Eisessig | HCl + Alkohol |
|---------|-----------------|----------------|---------------|
| Aldehyd | tiefgelb | gelb | gelb |
| Säure | farblos | farblos | farblos |
| Ester | farblos | farblos | farblos |
| Amid | gelbstichig | farblos | farblos |

m-Oxybenzoylreihe.

| | Konz. H_2SO_4 | Wäßrige KOH | Wäßriges NH_3 |
|-------------|-----------------------------|--------------------|-----------------|
| Aldehyd | gelb | gelb ²⁾ | gelb |
| Methylketon | gelb | gelb | gelb |
| Säure | ganz schwach gelbstichig | farblos | farblos |
| Ester | farblos | farblos | farblos |
| Amid | farblos | farblos | farblos |

Wir konstatieren also in allen diesen Fällen, daß

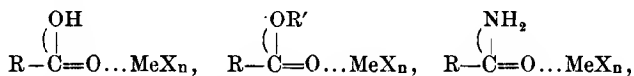
¹⁾ Die Lösungsfarben von o-Oxyacetophenon sind weniger intensiv als die von Salicylaldehyd.

²⁾ Konz. H_2SO_4 gibt wesentlich tiefere Farben mit dem Aldehyd und Methylketon als KOH und NH_3 .

sich Aldehyde und Ketone einerseits und Säuren, Ester und Amide andererseits in ihren Halochromieeigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden. Die H- und CH_3 -Verbindungen zeigen in den einzelnen Reihen viel ausgeprägtere Farbenreaktionen¹⁾ als die zugehörigen OH-, OR- und NH_2 -Körper. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten analog konstituierter Carbonylverbindungen scheint mir im folgenden zu liegen:

Ich habe das Auftreten von Farbenerscheinungen bei den

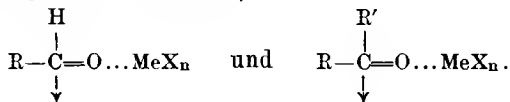
Additionsprodukten $\text{R} \cdot \overset{\text{A}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} \dots \text{MeX}_n$ und $\text{R} \cdot \overset{\text{A}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} \dots \text{HX}$ auf die Herausbildung ungesättigter Carbonyl-Kohlenstoffatome zurückgeführt. Nun ist ohne weiteres klar, daß der ungesättigte Zustand dieser Kohlenstoffatome wesentlich von der chemischen Natur der Radikale R und A beeinflußt wird. Vor allem wird der Fall eintreten können, daß diese Radikale einen größeren oder geringeren Teil der bei der Bildung der Additionsprodukte primär auftretenden, freien Affinitätsbeträge für sich beanspruchen, wodurch natürlich die Farbenerscheinungen zurückgedrängt werden müssen. Nun wissen wir aber, daß die Sauerstoff- und Stickstoffatome der Radikale OH, OR, NH_2 , NR_2 usw. mehr oder weniger ungesättigt sind (Bildung von Oxonium- und Ammoniumsalzen). Dementsprechend ist zu erwarten, daß gerade die Additionsprodukte der Säuren, Amide und Ester — bedingt durch sekundäre Absättigungen von Affinitätsbeträgen zwischen den Carbonyl-C-Atomen und den O- bzw. N-Atomen der Gruppen OH, OR und NH_2 — relativ gesättigte Carbonyl-Kohlenstoffatome enthalten werden:



so daß sie, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, nicht

¹⁾ Im allgemeinen sind die Halochromiefarben der Aldehyde tiefer als die der entsprechenden Methylketone.

so tiefifarbig sein können, wie die analogen Verbindungen der Aldehyde und Ketone¹⁾:



Hingewiesen sei hier noch auf die Tatsache, daß die Eigenfarben organischer Verbindungen Gesetzmäßigkeiten zeigen, die den für die Halochromieerscheinungen erörterten vollständig entsprechen. So ist ja allgemein bekannt, daß Oxalsäure, Oxalsäureester und Oxalamid farblos sind, Glyoxal²⁾ und Diacetyl hingegen eine intensiv gelbe Farbe besitzen; ferner sei hier an den Unterschied zwischen der farblosen Cinnamylidenacrylsäure und ihrem farblosen Methylester einerseits und dem hellgelb gefärbten Cinnamylidenaceton andererseits erinnert.

Führt man nun die chromophore Natur der Carbonylgruppe in erster Linie auf den ungesättigten Zustand des Carbonyl-Kohlenstoffatoms zurück³⁾, also auf ein am C-Atom vorhandenes gelockertes Valenzelektron, so läßt sich auch in diesen Fällen die Farblosigkeit der OH-, OR- und NH₂-Verbindungen durch die obigen Betrachtungen verständlich machen. Thiele⁴⁾ hat schon vor längerer Zeit ganz ähnliche Überlegungen angestellt, um die saure Natur der Carboxylverbindungen zu erklären.

6. Einfluß der Natur des Addenden auf die Halochromieerscheinungen.

Vergleicht man eine Reihe von Additionsprodukten der Carbonylverbindungen miteinander, welche die gleiche

¹⁾ Aus diesen Betrachtungen ergibt sich noch die Folgerung, daß die Metallsalzverbindungen der Carbonsäuren stärkere Säuren sein müssen als die freien Säuren selbst.

²⁾ Harries und Temme, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 165 (1907).

³⁾ Bei den Halochromieerscheinungen haben wir dann im wesentlichen eine Verstärkung dieses ungesättigten Zustands.

⁴⁾ Thiele, diese Annalen **306**, 117 (1899); siehe auch Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4251 (1909).

Carbonylkomponente, aber verschiedene Addenden enthalten, so wird nach der hier vorgetragenen Theorie die Farbe im allgemeinen um so tiefer sein, je größer die Haftintensität des Addenden zum Carbonylsauerstoffatom ist. Denn das Carbonyl-Kohlenstoffatom wird um so ungesättigter sein, je mehr Energie des betreffenden Sauerstoffatoms zur Bindung des Addenden verwendet wird.

Auf Grund dieser Betrachtung müssen wir speziell der Schwefelsäure¹⁾ eine ausnehmend starke Affinität zum Sauerstoff der Carbonylgruppe zuschreiben. Man findet nämlich fast ausnahmslos, daß die Farben der Lösungen der Carbonylverbindungen in konz. Schwefelsäure viel tiefer sind als die Farben der Lösungen in mit HCl gesättigtem Alkohol und Eisessig oder etwa die Farben der Verbindungen mit SnCl_4 und SnBr_4 . So lösen sich z. B. Benzaldehyd und Acetophenon mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure, während die entsprechenden SnCl_4 -Verbindungen und die Lösungen in HCl-Eisessig und HCl-Alkohol farblos sind. Ferner gibt Salicylaldehyd gelbe HCl-Lösungen und gelbe SnCl_4 - und SnBr_4 -Verbindungen²⁾, aber eine schön orange Lösung mit konz. Schwefelsäure, Dibenzalaceton eine schön orangefarbene Verbindung mit SnCl_4 , aber eine blutrote Lösung mit konz. Schwefelsäure, Piperin eine kanariengelbe SnCl_4 - und SnBr_4 -Verbindung, aber eine blutrote H_2SO_4 -Lösung usw. Leider haben wir noch kein Mittel, zu entscheiden, ob in der Tat, entsprechend der Forderung der Theorie, gerade Schwefelsäure eine sehr große Haftintensität zum Carbonylsauerstoff besitzt. Wohl aber läßt sich unsere Theorie bei den Additionsprodukten untereinander nah verwandter organischer Säuren an Carbonylverbindungen prüfen.

Bekanntlich sind nach der Arrheniusschen Dissoziationstheorie die Säuren um so weitgehender elektro-

¹⁾ Wahrscheinlich lagert sie sich in Form von Polymolekülen an.

²⁾ Auch eine gelbe HBr-Verbindung.

lytisch dissoziiert (in wäßriger Lösung), je stärker sie sind. Mithin wird in den relativ starken Säuren das saure Wasserstoffatom relativ locker gebunden sein, also einen relativ großen Betrag freier Energie besitzen. Die Folge wird sein, daß sich bei der Bildung von Molekülverbindungen mit Ketonen, Aldehyden usw. die Säuren im allgemeinen um so intensiver an das Carbonylsauerstoffatom binden werden, je stärker sie sind, so daß man also unter Berücksichtigung der obigen Überlegungen zu dem Schlusse kommt, daß stärkere Säuren tiefere Farben hervorrufen werden als schwächere analoger Konstitution.

Das gleiche Resultat erhält man unter Zugrundelegung der Wernerschen Dissoziationstheorie, nach der die Bildung des negativen Säureions durch die Anlagerung eines Hydroxylions (aus dem Wasser stammend) an das H-Atom der Säure zustande kommt. Da nach Werner die relativ starke Säure durch ein relativ starkes Bindungsvermögen für Hydroxylionen ausgezeichnet ist, so wird auch die Bindung der Säure an das Carbonylsauerstoffatom um so intensiver sein, je stärker die Säure ist, so daß wiederum die stärkere Säure tieferfarbige Additionsverbindungen geben muß als die schwächere.

Diese Gesetzmäßigkeit, die eine einfache Konsequenz unserer Theorie ist, hat schon Stobbe¹⁾ in seiner schönen Arbeit über die Salze der Ketone der Dibenzalacetone- und Dibenzalcylopentanone-reihe erkannt. Es seien hier folgende Beispiele aus der Stobbeschen Publikation angeführt:

| <i>Dibenzalacetone.</i> | | <i>Dianisalacetone.</i> | |
|--|--|--|--|
| $C_{17}H_{14}O$, $CCl_3 \cdot COOH$ citronengelb | | $C_{18}H_{18}O_3$, $CCl_3 \cdot COOH$ zinnberrot | |
| $C_{17}H_{14}O$, $CHCl_2 \cdot COOH$ hellgelb | | $C_{19}H_{18}O_3$, $CHCl_2 \cdot COOH$ orangegelb | |
| <i>Bismethylvanillalacetone.</i> | | <i>Benzalanisalacetone.</i> | |
| $C_{21}H_{22}O_5$, $CCl_3 \cdot COOH$ braun | | $C_{18}H_{16}O_2$, $CCl_3 \cdot COOH$ orangert | |
| $C_{21}H_{22}O_5$, $CHCl_2 \cdot COOH$ orangegelb | | $C_{18}H_{16}O_2$, $CHCl_2 \cdot COOH$ hellorange | |

¹⁾ Stobbe und Haertel, diese Annalen 370, 99 (1910).

Dicinnamylidenaceton. $C_{31}H_{18}O$, $(CCl_3 \cdot COOH)_2$ schwarz $C_{21}H_{18}O$, $(CHCl_2 \cdot COOH)_2$ schwarzrot.

Auch der von Stobbe durchgeführte Vergleich der Farbentiefe der Lösungen eines bestimmten Ketons in einer Reihe von Säuren verschiedener Affinitätskonstante weist auf dieselbe Gesetzmäßigkeit hin. Von eigenen in dieser Richtung angestellten Versuchen sei hier erwähnt, daß sich Piperin in Trichloressigsäure orange, in Monochloressigsäure gelb, in Eisessig nur schwach gelbstichig löst, daß ferner die Lösung von Salicylaldehyd in Trichloressigsäure hellgelb, in Monochloressigsäure fast farblos ist.¹⁾

Zu einer weiteren Folgerung aus unserer Theorie kommen wir folgendermaßen: Wir denken uns an den negativen Rest X der Säure HX noch irgend ein Molekül A addiert: $HX \dots A$. Durch eine solche Anlagerung wird ein bestimmter Betrag der Affinität des Restes X verbraucht, mithin die Bindung zwischen H und X gelockert und das H-Atom relativ reich an freier Affinität. Folglich werden die Moleküle $HX \dots A$ bei der Addition an ein Carbonylsauerstoffatom mehr Affinität des Sauerstoffatoms absättigen als die einfachen Moleküle HX, so daß die ersteren im allgemeinen tiefere Farbenerscheinungen hervorrufen werden als die letzteren.

Auf Grund dieser Betrachtung wird es uns verständlich, daß das Hydrochlorid $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl$ nur gelb gefärbt ist²⁾, während das Quecksilberchloriddoppelsalz $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl \cdot HgCl_2$ ³⁾ orangefarben und das Zinntetrachloriddoppelsalz $(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2C=O \dots HCl \cdot SnCl_4$ ⁴⁾ zinnroterrot ist. Vor allem erklärt sich so die Tatsache, auf die namentlich Stobbe⁵⁾ hingewiesen

¹⁾ Stobbe, Haertel, a. a. O.; die eigenen Versuche waren schon ausgeführt, als die Arbeit von Stobbe-Haertel erschien.

²⁾ Straus, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3281 (1904).

³⁾ Straus, a. a. O. 3285.

⁴⁾ Rosenheim und Levy, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3662 (1904).

⁵⁾ Stobbe, Haertel, a. a. O.

hat, daß die sauren Salze der Carbonylverbindungen tiefere Farben haben als die entsprechenden normalen Salze. Denn das Konstitutionsbild der sauren Salze der Carbonylverbindungen werden wir uns ganz analog dem der Metallsalzadditionsprodukte der normalen Salze (also der Doppelsalze) vorzustellen haben, indem wir mit Werner¹⁾ annehmen, daß der negative Rest X des Säuremoleküls HX die Fähigkeit besitzt, sich mit dem H-Atom eines zweiten Säuremoleküls zu verbinden, so daß etwa das saure Hydrochlorid $(C_6H_5.CH=CH)_2C=O...HCl.HCl$ in seiner Konstitution dem oben erwähnten Doppelsalz $(C_6H_5.CH=CH)_2C=O...HCl.HgCl_2$ an die Seite zu stellen ist.

Dementsprechend ist nach unserem Befund das Monohydrochlorid des Piperins kanariengelb, das Dihydrochlorid aber orangefarben, ferner nach Straus²⁾ Dibenzalacetanmonohydrochlorid gelb, das entsprechende Dihydrochlorid aber rot. Besonders instruktiv aber sind in dieser Hinsicht die von Stobbe untersuchten normalen und sauren Dichlor- und Trichloracetate der Ketone der Dibenzalacetanreihe. Die folgenden Beispiele seien hier mitgeteilt:

Dianisalacetan.

$C_{19}H_{18}O_3$, $CHCl_2.COOH$ orange gelb.

$C_{19}H_{18}O_3$, $2.CHCl_2.COOH$ orangerot.

Dianisalcyclopentanon.

$C_{21}H_{20}O_3$, $CHCl_2.COOH$ orangegelb.

$C_{21}H_{20}O_3$, $2CHCl_2.COOH$ scharlachrot.

Dipiperonalcyclopentanon.

$C_{21}H_{16}O_5$, $CCl_3.COOH$ orange.

$C_{21}H_{16}O_5$, $4CCl_3.COOH$ schwarz.

7. Ternäre Verbindungen.

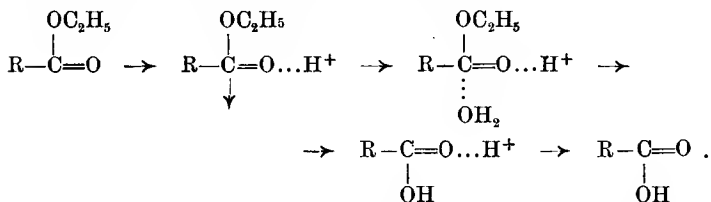
Nach der hier vorgetragenen Theorie der Halochromieerscheinungen ist das Carbonyl-Kohlenstoffatom

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Aufl. II; siehe hierzu auch vor allem Straus a. a. O.

²⁾ Straus, a. a. O.

der Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone, Aldehyde, Amide usw. mehr oder weniger ungesättigt.

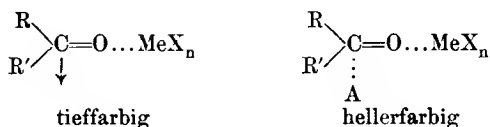
Ich habe nun schon in der vorigen Mitteilung die Vermutung ausgesprochen, daß auch die katalytische Wirkung der Metallsalze und Säuren in vielen Fällen auf die Herausbildung solch ungesättigter Kohlenstoffatome zurückzuführen sei. Als Beispiel wählte ich die Verseifung eines Esters durch Salzsäure, welche man am einfachsten folgendermaßen formuliert:¹⁾



Ich nehme also zur Erklärung der katalytischen Wirkung der Salzsäure an, daß sich an den Ester zunächst ein Wasserstoffion addiert, wodurch das Carbonyl-Kohlenstoffatom ungesättigt wird und so die Fähigkeit erhält, ein Wassermolekül zu binden; dann erfolgt Alkoholabspaltung und Bildung der H^+ -Verbindung der Säure.

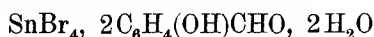
Diese Anschauungen über Halochromie und Katalyse würden nun erheblich an Sicherheit gewinnen, wenn es gelänge, den ungesättigten Charakter der Säure- und Metallsalzverbindungen der Carbonylkörper direkt durch Additionsreaktionen der angedeuteten Art, also durch Darstellung „ternärer Verbindungen“ nachzuweisen. Diese ternären Verbindungen sollten dann, falls sie sich von farbigen Metallsalz- und Säureadditionsprodukten ableiten — bedingt durch die mehr oder weniger vollständige Absättigung der freien Affinitäten der Carbonylkohlenstoffatome — weniger tieffarbig sein, als ihre Grundkörper, die „binären Verbindungen“.

¹⁾ In der ersten Mitteilung habe ich die Anlagerung von HCl -Molekülen angenommen; es ist selbstverständlich korrekter, die Verseifung als Ionenreaktion zu formulieren.

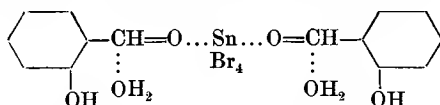


Ich habe erst wenige diesbezügliche Versuche angestellt, glaube aber in einigen Fällen in der Tat die gesuchten Verbindungen erhalten zu haben.

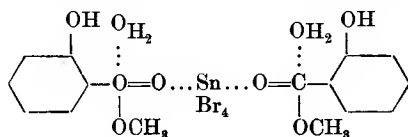
So konnte die Salicylaldehydverbindung SnBr_4 , $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COH}$ leicht in das Dihydrat



verwandelt werden. Dieser Körper ist nun, im Gegensatz zu dem gelben anhydrischen Produkt, vollständig farblos, so daß also, wie es die Theorie voraussehen läßt, die Anlagerung von Wasser an den Körper SnBr_4 , $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}$ mit einer Aufhellung der Farbe verbunden ist. Die Konstitution des Hydrats ist nach obigem folgendermaßen zu schreiben, indem wir annehmen, daß die H_2O -Moleküle die freien Affinitäten der Carbonyl-Kohlenstoffatome absättigen und die Farbe aufheben:



Nah verwandt mit dieser Verbindung ist das in der vorigen Abhandlung beschriebene Hydrat SnBr_4 , $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3$, $2\text{H}_2\text{O}$, dessen wasserfreier Grundkörper allerdings nicht dargestellt werden konnte. Seine Konstitutionsformel werden wir folgendermaßen schreiben:



Eine weitere ternäre Verbindung, die unserer Theorie entspricht, haben wir aus dem orangefarbenen Dibenzalacetonekörper SnCl_4 , $2\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhalten. Derselbe verbindet sich mit Benzol zu der orangegelben

Verbindung; SnCl_4 , $2\text{CO}(\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$, C_6H_6 , so daß auch hier Aufhellung der Farbe eintritt.

In diesem Zusammenhang wird es nun auch verständlich, daß nach den Untersuchungen von Stobbe¹⁾ das orangerote Additionsprodukt von Dichloressigsäure an Dianisalaceton: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$, $(\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH})_2$ und die granatrote Verbindung des Dianisalcyclopentanons mit Trichloressigsäure: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\cdot(\text{CCl}_3\cdot\text{COOH})_2$ orangegelbe Dihydrate geben. Wir werden annehmen, daß sich auch in diesen Fällen die H_2O -Moleküle (vielleicht als O_2H_4 ?) an die Carbonyl-Kohlenstoffatome binden und die dort vorhandenen freien Affinitätsbeträge zum Teil absättigen.

Die von Kurt Meyer²⁾ konstatierte Tatsache, daß das grüne Additionsprodukt von Zinntetrachlorid an Phenanthrenchinon an der Luft rot wird, dann im Exsiccator wieder die ursprüngliche grüne Farbe annimmt, läßt sich auf gleicher Grundlage erklären.

Wir können uns nun auch leicht den Fall denken, daß die ungesättigten Kohlenstoffatome der Additionsprodukte der Metallsalze (und Säuren) an Carbonylverbindungen durch Moleküle abgesättigt werden, die identisch mit den in diesen Additionsprodukten schon vorhandenen Carbonylverbindungen sind. Dann haben wir aber Verbindungen vor uns, die insgesamt mehr Moleküle des CO-Körpers besitzen, als der Koordinationszahl des Metallatoms (bzw. H-Atoms) entspricht. Wir bekommen also durch diese Betrachtungen eine einfache Erklärung für die Existenz solcher anomal zusammengesetzter Molekülverbindungen.³⁾ Auch die Konstitution vieler wasserreicher Metallsalzhydrate und der Metalllake mit überschüssigen Aminmolekülen läßt sich auf analoge Weise ableiten. Die weitere Verfolgung dieser Gedanken führt

¹⁾ Stobbe und Haertel, diese Annalen 370, 99 (1910).

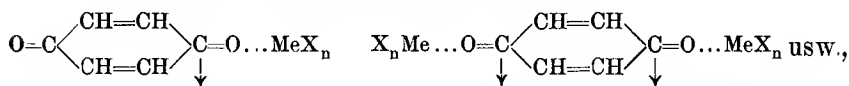
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2568 (1908).

³⁾ Die organischen Komponenten lagern sich in diesen Fällen gewissermaßen in polymerer Form an die Metallsalze an.

zu einer Theorie der Polymerisationsvorgänge, auf die aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

8. Theorie der Halochromieerscheinungen der Chinone, Triphenylmethylhalogenide und verwandter Verbindungen.

Da sich, wie ja vor allem Kurt Meyer¹⁾ betont hat, die Additionsprodukte der Metallsalze an Chinone vollständig den entsprechenden Verbindungen der normalen Ketone anschließen, so können wir unsere theoretischen Betrachtungen direkt auf erstere anwenden. Wir erhalten so folgende Formulierungen:



die sich sinngemäß auf die Chinhydrone, merichinoiden Verbindungen und Verbindungen der Chinone mit Alkaliphenolaten übertragen lassen. Es werden hiermit die Farben all dieser Verbindungen auf das Vorhandensein von ungesättigten, in diesen Fällen ringförmig gebundenen Kohlenstoffatomen zurückgeführt, deren Wirkung durch die Äthylenlücken wesentlich verstärkt wird.

Daß sich auch die Farblacke und die sonstigen inneren Komplexsalze den entwickelten Gesichtspunkten unterordnen lassen, leuchtet wohl ohne weiteres ein.²⁾

Etwas eingehender sollen hier noch die bei den Triphenylcarbinolhalogeniden und verwandten Verbindungen auftretenden Farbenercheinungen besprochen werden. Als Beispiel sei die Einwirkung von Metallsalzen auf Triphenylcarbinolchlorid näher erörtert: sie führt bekanntlich zu tieffarbigen Additionsprodukten.

Wie allgemein angenommen wird, lagert sich bei diesen Reaktionen das Metallsalz nach Art der Doppelsalzbildung koordinativ an das Chloratom des Triphenylcarbinolchlorids an: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl} \dots \text{MeX}_n$. Die Folge

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges **42**, 1149 (1909); **43**, 157 (1910).

²⁾ Ebenso gelten unsere Betrachtungen für die Additionsprodukte der Ketonimide.

wird sein, daß ein bestimmter, von Fall zu Fall wechselnder Affinitätsbetrag des Chloratoms abgesättigt wird, also für die Bindung desselben an das zentrale Kohlenstoffatom nicht mehr zur Verfügung steht. Letzteres wird demnach — entsprechend unserer Deutung der Additionsvorgänge bei den Carbonylverbindungen — bis zu einem größeren oder geringeren Grade ungesättigt, bekommt also chromophoren Charakter.

Indem wir so die farbige Natur der Metallsalzverbindungen $(C_6H_5)_3C-Cl...MeX_n$ auf die Wirkung eines ungesättigten Kohlenstoffatoms zurückführen, kommen diese Körper in nahe Beziehung zu dem freien, ja ebenfalls farbigen Triphenylmethyl. Wir können uns leicht vorstellen, daß alle möglichen Abstufungen im ungesättigten (chromophoren) Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms existieren werden, von dem relativ gesättigten Zustand aus, wie er im Triphenylcarbinolchlorid vorhanden ist, über die verschiedenen Sättigungsgrade bei den einzelnen Metallsalz- und Säureadditionsprodukten hinweg, bis zum stark ungesättigten Zustand des sog. dreiwertigen Kohlenstoffatoms im Triphenylmethyl. In diese Reihe werden sich dann auch die farbigen Salze des Triphenylcarbinols mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure¹⁾ usw. einordnen lassen, deren Farbe wir also nicht auf ihre Salznatur, sondern auf die unvollständige Absättigung der Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms durch die locker gebundenen Säurereste zurückführen.

Diese Betrachtungen gelten auch für die farbigen Additionsprodukte der übrigen Halogenide vom Typus des Triphenylcarbinolchlorids, ferner für die vor allem von Straus²⁾ näher untersuchten Verbindungen der Ketonchloride mit Metallsalzen und Säuren, und schließlich auch für die farbigen sog. Carboxoniumsalze, deren

¹⁾ Gomberg, diese Annalen **370**, 142 (1909).

²⁾ Diese Annalen **370**, 315 (1909); **374**, 40, 121 (1910).

Kenntnis wir speziell Werner¹⁾, Decker²⁾ und Gomberg³⁾ verdanken.

Nimmt man zur Erklärung der Farbenreaktionen in diesen Fällen mit Gomberg Umlagerungen an, so werden die Analogien in den Halochromieerscheinungen der Carbonylverbindungen, Ketonhalogenide, Triarylcarbinolhalogenide und Carboxoniumverbindungen vollständig verwischt. Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, daß in diesem Gebiete überhaupt keine Umlagerungen vorkommen, nur scheinen sie mir viel seltener zu sein, als man vielfach annimmt.

Ich möchte schon hier die Ansicht aussprechen, daß auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen die Farbe in erster Linie auf dem Vorhandensein eines chromophoren (ungesättigten) Zentralkohlenstoffatoms beruht, dessen Wirkung gesetzmäßig durch auxochrome Amino- und Hydroxylgruppen verstärkt wird. Hierauf werde ich demnächst zurückkommen.

9. Bemerkungen zur Waldenschen Umkehrung.

Vor kurzem haben fast gleichzeitig A. Werner⁴⁾ und E. Fischer⁵⁾ Theorien über die Waldensche Umkehrung entwickelt, die in manchen Punkten übereinstimmen. Ich bin nun unabhängig von diesen beiden Forschern zu Anschauungen über dieses Problem gekommen, welche den Werner-Fischerschen sehr ähnlich sind. Da meine eigene Auffassung der Waldenschen Umkehrung in gewissen Einzelheiten von den Theorien von Werner und Fischer abweicht, ferner der Ausgangspunkt meiner Betrachtungen verschieden von dem ihrigen ist (Werner geht von den Metallliaken,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3300 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2931 (1904); ebenda **40**, 3815 (1907); **41**, 3755 (1908); diese Annalen **364**, 1 (1909).

³⁾ Gomberg, diese Annalen **370**, 142 (1909); **376**, 183 (1910).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 873 (1911).

⁵⁾ Diese Annalen **381**, 123 (1911).

Fischer von asymmetrischen organischen Verbindungen aus; ich selbst stütze mich auf meine Untersuchungen über die Molekülverbindungen der Zinnreihe), so möchte ich an dieser Stelle kurz meinen eigenen Ideengang mitteilen, so, wie er schon vor dem Bekanntwerden der Arbeiten von Werner und Fischer im wesentlichen abgeschlossen vorlag.¹⁾

Bei einer Austauschreaktion am asymmetrischen Kohlenstoffatom hängt es bekanntlich ganz von der Natur des Substitutionsmittels und der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen ab, ob man einen Körper erhält, der in seiner Asymmetrie dem Ausgangsmaterial entspricht oder etwa den zugehörigen Antipoden. Diese eigenartigen Reaktionsverhältnisse, die vor allem durch die Untersuchungen von Walden²⁾, Fischer³⁾ und Mc Kenzie⁴⁾ festgelegt worden sind, lassen sich dann relativ einfach deuten, wenn man von der Hypothese ausgeht, daß die Substitutionsvorgänge bei Kohlenstoffverbindungen des Typus Ca_4 in einer primären Anlagerung des Reaktionsmittels an das zentrale Kohlenstoffatom bestehen, welcher dann sekundär eine intramolekulare Reaktion folgt, die zu dem Substitutionsprodukt führt. Auf die Annahme der wenigstens vorübergehenden Existenzfähigkeit von Molekülverbindungen der Konstitution $\text{a}_4\text{C}\dots\text{A}$ kam ich durch folgenden Gedankengang:

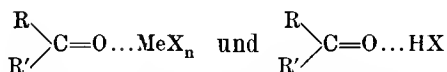
Nach der weiter oben entwickelten Theorie besitzen die Molekülverbindungen

¹⁾ Ich habe von den Wernerschen Ideen zum ersten Male durch den Vortrag Kenntnis erhalten, den Herr Professor Werner im Februar dieses Jahres in Freiburg in der Schweiz gehalten hat; gleich nach dem Vortrag habe ich dann Herrn Professor Werner persönlich Mitteilung von den hier wiedergegebenen Überlegungen gemacht.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 133 (1896); **32**, 1841 (1899).

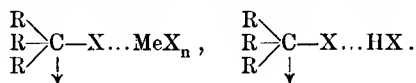
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1219 (1909); **43**, 2020 (1910).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **27**, 1016, 1355 (1910).

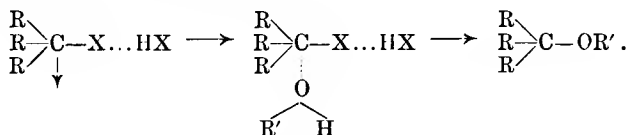


ein mehr oder weniger ungesättigtes Carbonyl-Kohlenstoffatom, welches sie befähigt, noch bestimmte Moleküle (H_2O , C_6H_6 , usw.) in lockerer Form zu binden. Daß sich auch die katalytische Wirkung von Metallsalzen und Säuren vielfach auf die Herausbildung solch ungesättigter, also anlagerungsfähiger C-Atome zurückführen läßt, habe ich am Beispiel der Esterverseifung zu zeigen versucht.

Im vorigen Kapitel dieser Arbeit habe ich dann auseinandergesetzt, daß man bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der Triarylcarbinolhalogenide ebenfalls ungesättigte C-Atome annehmen muß:



Es liegt nun der Schluß nahe, daß auch bei diesen Verbindungen, die schon dem Methantypus Ca_4 entsprechen, die freie Affinität des zentralen C-Atoms chemisch abgesättigt werden kann. Durch eine solche Annahme würde sich z. B. der leichte Übergang der sauren Triarylcarbinolsalze durch Alkohole in Triarylcarbinoläther¹⁾ folgendermaßen erklären lassen:



Diese Betrachtungen lassen es möglich erscheinen, daß auch bei solchen Methanderivaten des Typus Ca_4 , die kein Metallsalz- oder Säuremolekül koordinativ gebunden enthalten, Additionsvorgänge am zentralen Kohlenstoffatom stattfinden können, indem ja die erwähnten Addenden (MeX_n , HX) einen an sich schon in geringem Maße vorhandenen ungesättigten Zustand des C-Atoms nur wesentlich steigern.

¹⁾ Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1156 (1905).

Hierzu kommt noch folgendes: Der Kohlenstoff ist das Anfangsglied der Elementenreihe C, Si, Ge, Sn, Pb. So weit man bisher erkennen kann, ist die Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen besonders stark ausgeprägt beim vierwertigen Zinn, aber auch vom vierwertigen Blei und vierwertigen Silicium leiten sich zahlreiche Additionsprodukte ab. In all diesen Fällen lagern sich die Addenden mit Hilfe von Nebenvalenzen an das Zentralatom des Me_4 -Moleküls an. Es ist daher der Gedanke naheliegend, daß auch die Kohlenstoffverbindungen Ca_4 derartige Molekülverbindungen geben können. Beim Zinn haben nun eingehende Untersuchungen, die demnächst publiziert werden sollen, gezeigt, daß die Tendenz der Verbindungen Sn_4 zur Bildung stabiler Additionsprodukte wesentlich von der Natur der Gruppen a abhängt. Am stärksten sind die Nebenvalenzen beim Zinntetrachlorid, weniger stark beim Zinntetrabromid¹⁾ und sehr wenig ausgeprägt beim Zinntetrajodid; Ersatz von Halogenatomen in den Tetrahalogeniden durch Alkyle bedingt ebenfalls eine Abnahme der Stärke der Nebenvalenzen, so daß z. B. die Trialkylzinnhalogenide nur noch geringe Additionsfähigkeit zeigen und die Tetraalkylzinnverbindungen inerte Substanzen darstellen.

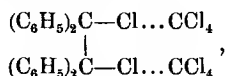
Hiernach ist aus Analogiegründen zu erwarten, daß die Kohlenwasserstoffe selten faßbare Additionsprodukte²⁾ geben werden, daß man aber Aussicht hat, beim Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Chloroform, Bromoform usw. einigermaßen stabile Molekülverbindungen zu isolieren.

Vielleicht ist entsprechend diesen Betrachtungen die vor kurzem von Norris, Thomas und Brown dargestellte Verbindung von Tetrachlorkohlenstoff an Tetra-

¹⁾ Siehe hierzu auch Rosenheim und Levy, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3664 (1904).

²⁾ Siehe aber die Verbb. von Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2831 (1910).

phenyläthylenchlorid¹⁾: $(C_6H_5)_2CCl-CCl(C_6H_5)_2$, $2CCl_4$
folgendermaßen zu schreiben:



wodurch sie in nahe Beziehung zu der $SnCl_4$ -Verbindung des Triphenylcarbinolchlorids $(C_6H_5)_3C-Cl \dots SnCl_4$ kommt.

Auch die zahlreichen bekannten Verbindungen des Chloroforms mit Ammoniumsalzen²⁾ lassen sich am einfachsten als doppelsalzähnliche Gebilde des Typus $Cl_3C \dots XMe$ auffassen.

Unter Zugrundelegung der durch diese Erörterungen wohl gestützten Hypothese³⁾ über die Existenzfähigkeit von Molekülverbindungen der Formel $a_4C \dots A$ soll nun gezeigt werden, wie man sich am einfachsten den Substitutionsprozeß $R_3C.Cl \longrightarrow R_3C.OH$, also den Ersatz eines Chloratoms durch die Hydroxylgruppe vorstellt; dann soll untersucht werden, wie sich im speziellen dieser Vorgang dann abspielen wird, wenn das zentrale C-Atom asymmetrisch ist.

Anknüpfen möchte ich wiederum an eine Arbeit aus dem Gebiete der Zinnverbindungen. Ich habe vor einigen Jahren⁴⁾ folgende Ansicht über die Alkoholyse des Zinn-

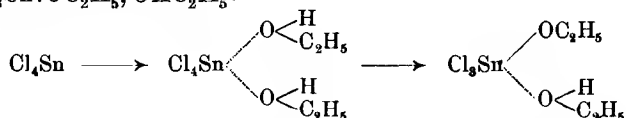
¹⁾ Norris, Thomas und Brown, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2940 (1910).

²⁾ Eine Zusammenstellung und Untersuchung derselben siehe in der Dissertation von E. Jacobsen (Zürich 1908; unter Leitung von A. Werner).

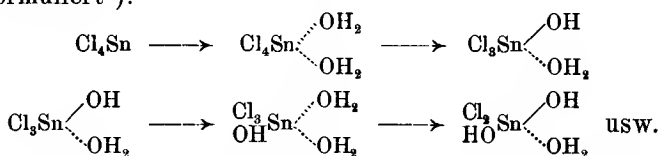
³⁾ Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Koordinationszahl des Kohlenstoffs im allgemeinen konstant vier ist, so kann man sich die von uns bei Substitutionsreaktionen angenommene primäre Bildung von Molekülverbindungen des Schemas $a_4C \dots A$ durch die Vorstellung plausibel machen, daß bei den Bewegungen, welche die vier Radikale a der Verb. $C a_4$ um ihre Gleichgewichtslagen ausführen, Momente existieren, in denen an bestimmten Stellen des C-Atoms genügend Platz für eine Anlagerung des Reaktionsmittels ist.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2466 (1905).

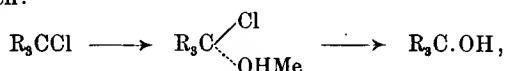
tetrachlorids entwickelt: Zunächst lagert sich der Alkohol koordinativ an das Zinnchloridmolekül an, indem die freien Koordinationsstellen desselben besetzt werden; dann findet sekundär intramolekulare Chlorwasserstoffabsplaltung statt¹⁾ und es bildet sich das Äthylat $\text{Cl}_3\text{Sn}.\text{OC}_2\text{H}_5, \text{OHC}_2\text{H}_5$:



Ganz analog habe ich damals die Hydrolyse des Zinntetrachlorids aufgefaßt; sie sei hier folgendermaßen formuliert²⁾:



Diese Theorie der Alkoholyse und Hydrolyse des Zinntetrachlorids kann nun leicht auf die Substitutionsvorgänge bei organischen Halogeniden übertragen werden. So läßt sich die Reaktion zwischen einem Chlorid R_3CCl und einem Metallhydroxyd MeOH in nachstehender Weise schreiben:



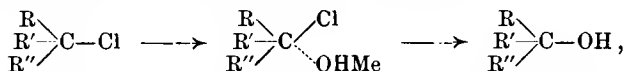
indem man annimmt, daß sich das Metallhydroxyd zunächst mit dem Sauerstoffatom koordinativ an das zentrale C-Atom bindet und daß dann in zweiter Phase das

¹⁾ Läßt man statt Alkohol, Äther oder Alkylsulfide auf Zinntetrachlorid einwirken, also Verbindungen, die am Sauerstoff- bzw. Schwefelatom keinen Wasserstoff haben, so entstehen die stabilen Additionsprodukte: $\text{SnCl}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_4, 2\text{R}_2\text{S}$.

²⁾ Das Ätherat des primären Hydrolysenproduktes: $\text{SnCl}_3(\text{OH}), \text{H}_2\text{O}, \text{Ae}$ läßt sich leicht durch Ausäthern einer frisch bereiteten wäßrigen SnCl_4 -Lösung erhalten (siehe die betreffende Abhandlung). Neuerdings konnte auch das Hydrat $\text{SnCl}_3(\text{OH}), 3\text{H}_2\text{O}$ in krystallisiertem Zustand dargestellt werden.

Metallatom und das Chloratom als Metallchlorid austreten.

Gehört nun das Chloratom einem asymmetrischen System an, haben wir also den Vorgang:



so ist leicht ersichtlich, daß die primäre Addition in vier verschiedenen Feldern des zentralen C-Atoms vor sich gehen kann, in drei Feldern, die an das Chloratom angrenzen und in einem Feld, welches dem Chloratom gegenüber liegt, also von R, R' und R'' eingeschlossen wird. Welches Feld in einem speziellen Fall zur Anlagerung benutzt wird, hängt natürlich von den Anziehungs- und Abstoßungskräften der einzelnen Atome und Radikale ab.

Findet nun die primäre Addition in einer der Flächen neben dem Cl-Atom statt, so bekommen wir bei der MeCl-Abspaltung einen Hydroxylkörper, der in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht, lagert sich aber der Addend dem Cl-Atom gegenüber an, so muß das Substitutionsprodukt nach Herstellung einer möglichst symmetrischen Gruppierung der Antipode des erst erwähnten Hydroxylkörpers sein, in diesem Falle haben wir also eine typische Waldensche Umkehrung; ist schließlich weder die eine noch die andere Anlagerungsart absolut bevorzugt, so wird der Hydroxylkörper mehr oder weniger racemisiert erscheinen, wobei natürlich je nach dem speziellen Fall die d- oder die l-Form überwiegen kann.

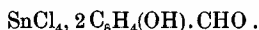
Ähnliche Vorstellungen lassen sich leicht für die übrigen Substitutionsvorgänge am asymmetrischen Kohlenstoffatom entwickeln. Da wir aber über die Affinitätsverhältnisse der Atome und Atomgruppen noch wenig orientiert sind, so können wir noch nicht mit Sicherheit voraussagen, wann das Endprodukt in seiner Konfiguration dem Ausgangskörper entspricht, wann nicht.

Wie aus diesen Betrachtungen hervorgeht, stimmt meine Theorie mit der Fischerschen darin überein, daß primäre Addition des Reaktionsmittels an das asymmetrische C-Atom angenommen wird; im Gegensatz aber zu Fischer schreibe ich dem speziellen Feld des asymmetrischen C-Atoms, in welchem sich die Anlagerung vollzieht, eine wesentliche Bedeutung für das Endresultat (die Konfiguration des Substitutionsproduktes) zu. Auch in der Wernerschen Theorie spielen die einzelnen Felder des asymmetrischen C-Atoms eine maßgebende Rolle; abweichend aber von meinen Anschauungen nimmt Werner an, daß sich die primäre Additionsreaktion in zweiter Sphäre vollzieht.

Experimenteller Teil.¹⁾

a) Aldehydadditionen.

1. *Di-Salicylaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Man versetzt in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen 1 Mol. Zinntetrachlorid unter Eiskühlung mit 3 Mol. reinem Salicylaldehyd. Es entsteht sofort eine gelbe Verbindung, die auf Ton abgepreßt und über P_2O_5 getrocknet wird. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ zu. Denselben Körper erhält man bei mehrstündigem Kochen der vermischten Benzollösungen der Komponenten; es findet auch unter diesen Bedingungen keine Substitution statt.

Das Additionsprodukt bildet ein tiefgelbes, krystallinisches Pulver, welches an der Luft allmählich unter Aufnahme von Wasser farblos wird und dann zerfließt. Es ist gut löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und

¹⁾ In betreff des Anteils der Herren Goldberg, Pros und Schwarzkopf an den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit siehe ihre Dissertationen. Herr Friedmann hat mich als Privatassistent bei der Ausführung der Versuche aufs beste unterstützt; ich danke ihm auch an dieser Stelle für seine geschickte Hilfe.

Benzol; beim Erwärmen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Zinnsäure zersetzt. Es schmilzt bei etwa 152° zu einer undurchsichtigen, blutroten Flüssigkeit.

I. *Substanz, direkt aus den Komponenten dargestellt.*

0,1263 g gaben 0,0373 SnO_2 und 0,1449 AgCl .

II. *Substanz, aus kochender Benzollösung erhalten.*

0,3652 g gaben 0,1117 SnO_2 und 0,4188 AgCl .

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| | | I | II |
| Sn | 23,56 | 23,27 | 24,10 |
| Cl | 28,12 | 28,37 | 28,35 |

2. Di-Salicylaldehyd-Zinntetrabromid,



Man fügt zu 1 g Zinntetrabromid 1,1 g reinen Salicylaldehyd, worauf sich die Krystalle sofort oberflächlich gelb färben. Erwärmt man nun vorsichtig über freier Flamme, so entsteht eine orangerote Lösung, aus der sich, beim Erkalten über Phosphorpentoxyd, in guter Ausbeute gelbe Krystalle abscheiden; sie werden auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein besonderer Versuch zeigte, daß sorgfältig über die Bisulfitverbindung gereinigter Salicylaldehyd ebenfalls ein gelbes Additionsprodukt gibt.

Der Körper besteht aus kleinen, tiefgelben Krystallen, die an der Luft allmählich farblos werden; hierbei bildet sich ein Hydrat der Formel $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches die beiden aufgenommenen H_2O -Moleküle neben Phosphorpentoxyd wieder abgibt. Das so regenerierte wasserfreie Additionsprodukt ist, wie der Ausgangskörper, tief gelb gefärbt.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 100° ; die Farbe der Schmelze ist gelb, oberhalb 160° färbt sich die Schmelze allmählich rot. Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol lösen mit mehr oder weniger ausgeprägter, gelblicher Farbe; Wasser verwandelt die Substanz in eine farblose, schwach glänzende Masse; kocht

man mit Wasser, so scheiden sich Zinnsäureflocken ab, gleichzeitig tritt der charakteristische Geruch nach Salicylaldehyd auf.

I. *Substanz, direkt aus den Komponenten dargestellt:*

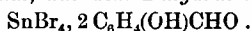


0,2580 g gaben 0,0572 SnO_2 und 0,2860 AgBr.

0,2223 g „ 0,0488 SnO_2 „ 0,2418 AgBr.

0,2676 g „ 0,0578 SnO_2 „ 0,2894 AgBr.

II. *Substanz, aus dem Dihydrat regeneriert:*



0,1519 g gaben 0,0347 SnO_2 und 0,1686 AgBr.

| Ber. | | I | | | II |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sn | 17,42 | 17,47 | 17,30 | 17,02 | 18,00 |
| Br | 46,85 | 47,17 | 46,29 | 46,02 | 47,23 |

III. *Dihydrat:* $\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, 2 \text{H}_2\text{O}.$

0,3032 g gaben 0,0644 SnO_2 und 0,3205 AgBr.

| Ber. | | Gef. |
|------|-------|-------|
| Sn | 16,55 | 16,74 |
| Br | 44,51 | 44,98 |

3. *Salicylaldehyd-hydrobromid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, \text{HBr}.$

Es wurde zunächst versucht, das Hydrobromid durch Zusatz von Salicylaldehyd zu mit Bromwasserstoff gesättigtem, absolutem Benzol darzustellen; jedoch ohne Erfolg. Leitet man aber gasförmigen Bromwasserstoff über abgekühlten Salicylaldehyd, so bilden sich nach kurzer Zeit schön ausgebildete, prismatische, gelbe Kristalle. Dieselben sind außerordentlich unbeständig; sie verflüssigen sich, sowohl an der Luft wie im Exsiccator, in wenigen Minuten unter Abgabe von Bromwasserstoff. Die Analysen stimmen daher nur in erster Annäherung auf die Formel: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}, \text{HBr}.$

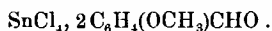
0,0888 g gaben 0,0730 AgBr.

0,0678 g „ 0,0560 AgBr.

0,1508 g „ 0,1260 AgBr.

| Ber. | | Gef. | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| Br | 39,41 | 35,00 | 35,16 | 35,58 |

4. *Di-o-Methoxybenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Der angewandte Salicylaldehydmethyläther bildete schöne, durchsichtige, kompakte farblose Krystalle vom Schmelzp. 35° . — Man gibt zu 0,5 g Zinntetrachlorid unter Eiskühlung und Abschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 0,8 g Salicylaldehydmethyläther in wenig absolutem Benzol. Es entsteht sofort ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches auf Ton über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird.

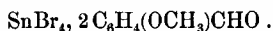
Die Farbe dieser Verbindung ist weniger intensiv als die der analogen Verbindung mit Salicylaldehyd. Sie schmilzt bei $180\text{—}181^\circ$ zu einer tief rotbraunen Flüssigkeit. In Aceton und Chloroform löst sie sich gut, ebenso in warmem Benzol. Wasser zersetzt sofort unter Abscheidung des Salicylaldehydmethyläthers; erwärmt man mit Wasser, so bilden sich in reichlicher Menge Zinnsäureflocken.

0,1911 g gaben 0,0536 SnO_2 und 0,2032 AgCl .

0,1335 g „ 0,0386 SnO_2 „ 0,1416 AgCl .

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| Sn | 22,33 | 22,10 | 22,79 |
| Cl | 26,64 | 26,29 | 26,22 |

5. *Di-o-Methoxybenzaldehyd-Zinntetrabromid*,



Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g Zinntetrabromid in absolutem Benzol, unter Abschluß von Feuchtigkeit, eine Lösung von 0,8 g Salicylaldehydmethyläther in demselben Medium. Nach einigen Minuten scheiden sich aus der gelben Flüssigkeit in reichlicher Menge Krystalle aus, die man auf Ton abpreßt und über P_2O_5 trocknet.

Das Additionsprodukt bildet ein krystallinisches gelbes Pulver, dessen Farbe weniger intensiv ist als die des analogen Salicylaldehydkörpers. Es schmilzt bei 131° zu einer gelben Flüssigkeit. In Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform löst es sich leicht, ebenso in

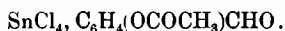
heißem Benzol. Wasser zersetzt sofort unter Abscheidung von Salicylaldehydmethyläther.

0,1172 g gaben 0,0244 SnO₂ und 0,1243 AgBr.

0,2029 g „ 0,0428 SnO₂ „ 0,2156 AgBr.

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| Sn | 16,74 | 16,41 | 16,62 |
| Br | 45,01 | 45,13 | 45,22 |

6. Acetylsalicylaldehyd-Zinntetrachlorid,



Der Acetylsalicylaldehyd wurde nach dem Verfahren von H. Cajar¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz des Salicylaldehyds dargestellt. Er bildet, nach dem Umkrystallisieren aus Äther, farblose Nadeln vom Schmelzp. 38—39°. — Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. Acetylsalicylaldehyd in abs. Benzol eine Lösung von 1 Mol. SnCl₄ in demselben Medium und stellt die Flüssigkeit, unter Abschluß von Feuchtigkeit, in eine Eis-Kochsalzmischung. Nach einigen Minuten scheidet sich ein grauweißer krystallinischer Niederschlag ab, der sofort auf Ton abgepreßt und über P₂O₅ getrocknet wird. Läßt man das Additionsprodukt zu lange in Berührung mit der Mutterlauge, so tritt Zersetzung ein. Als die Komponenten SnCl₄ und C₆H₄(OCOCH₃)CHO im molekularen Verhältnis 1:2 in Benzollösung zusammengegeben wurden, entstand keine Fällung.

Der Körper ist außerordentlich leicht zerfließlich; beim Erwärmen zersetzt er sich unter Rotfärbung. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Chloroform; in Ligroin löst er sich nicht. Mit Pyridin gibt er zunächst eine klare Lösung, aus der sich bald ein weißer Niederschlag abscheidet.

Analyse. I und II sind Proben verschiedener Darstellung.

I. 0,1750 g gaben 0,0609 SnO₂ und 0,2361 AgCl.

0,2467 g „ 0,0863 SnO₂ „ 0,3287 AgCl.

II. 0,1212 g „ 0,0418 SnO₂ „ 0,1602 AgCl.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2804 (1898).

| | Ber. | Gef. | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | | I | | II |
| Sn | 28,00 | 27,42 | 27,57 | 27,18 |
| Cl | 33,41 | 33,36 | 32,94 | 32,68 |

 7. *Di-m-Oxybenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,


Der angewandte m-Oxybenzaldehyd bildete — aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert — farblose, glänzende, flache Nadeln vom Schmelzpt. 104° . — Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g m-Oxybenzaldehyd in heißem Benzol 1 g Zinntetrachlorid. Es fällt sofort ein schöner, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird.

Der Körper ist sehr beständig; er läßt sich im P_2O_5 -Exsiccator tagelang unverändert aufbewahren. An der Luft wird er allmählich, wohl unter Wasseraufnahme, farblos; er bildet dann eine weiße, etwas feuchte Masse. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton; in Benzol löst er sich schwer. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein. Er besitzt keinen Schmelzpunkt.

Analyse. I und II Proben verschiedener Darstellung.

I. 0,1670 g gaben 0,0490 SnO_2 und 0,1875 AgCl .

0,2808 g „ 0,0847 SnO_2 „ 0,3194 AgCl .

| | Ber. | Gef. | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | | I | | II |
| Sn | 23,56 | 23,12 | 23,76 | 24,13 |
| Cl | 28,12 | 27,76 | 28,12 | 28,06 |

 8. *Di-m-Oxybenzaldehyd-Zinntetrabromid*,


Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g m-Oxybenzaldehyd in abs. Benzol eine Lösung von 2 g Zinntetrabromid in demselben Medium und stellt die Flüssigkeit über Phosphorpentoxyd. Je nach der Konzentration der Lösung scheiden sich dann nach kürzerer oder längerer Zeit gelbe Krystalle ab, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

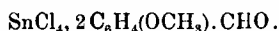
Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton und heißem Benzol. In Berührung mit Wasser wird er sofort farblos; kocht man mit Wasser, so scheiden sich Zinnsäureflocken ab. Auch an der Luft verschwindet die Farbe bald; stellt man das farblos gewordene Produkt, wohl ein Hydrat, über Phosphorpentoxyd, so wird es wieder zum größten Teil gelb.

0,2123 g gaben 0,0478 SnO₂ und 0,2323 AgBr.

0,2436 g „ 0,0531 SnO₂ „ 0,2664 AgBr.

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| Sn | 17,42 | 17,74 | 17,18 |
| Br | 46,85 | 46,56 | 46,54 |

9. *Di-m-Methoxybenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



m-Methoxybenzaldehyd wurde nach dem Verfahren von Tiemann und Ludwig¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von m-Oxybenzaldehyd in methylalkoholischem Kali dargestellt; es bildet eine bei 230° siedende Flüssigkeit. — Man gibt zu einer Lösung von 2 Mol. m-Methoxybenzaldehyd in wenig abs. Benzol 1 Mol. Zinntetrachlorid. Es scheidet sich dann allmählich das Additionsprodukt bei Feuchtigkeitsabschluß als kristallinisches, gelbstichiggraues Pulver aus; es wird auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper wird an der Luft bald klebrig und verflüssigt sich dann. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Aceton; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst er sich kaum. Durch Wasser wird er sofort zersetzt.

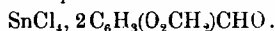
0,0994 g gaben 0,0277 SnO₂ und 0,1061 AgCl.

0,1875 g „ 0,0530 SnO₂ „ 0,1996 AgCl.

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| Sn | 22,23 | 21,96 | 22,28 |
| Cl | 26,64 | 26,39 | 26,32 |

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2048 (1882).

10. *Di-Piperonal-Zinntetrachlorid*,



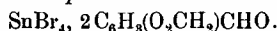
Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. Piperonal in abs. Benzol eine solche von 1 Mol. Zinntetrachlorid. Es fällt sofort ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver aus; zur Vermehrung der Ausbeute stellt man die Lösung für kurze Zeit ins Vakuum. Man trocknet den Niederschlag über Phosphorpentoxyd.

Das Additionsprodukt besitzt keinen Schmelzpunkt; von etwa 130° ab bilden sich schwarze Punkte, bei etwa 190° ist die ganze Masse schwarz. Es ist gut löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer löslich in Benzol. Wasser zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1798 g gaben 0,0497 SnO₂ und 0,1862 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 21,21 | 21,83 |
| Cl | 25,31 | 25,61 |

11. *Di-Piperonal-Zinntetrabromid*,

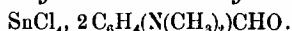


Man versetzt eine Benzollösung von 0,5 g Piperonal mit einer solchen von 1,5 g Zinntetrabromid (mol. Verh. der Komponenten 1:1); im Vakuum krystallisiert dann bald das Additionsprodukt aus. Es bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 150° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Es ist gut löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol. Durch Wasser wird die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,1426 g gaben 0,0293 SnO₂ und 0,1440 AgBr.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 16,10 | 16,19 |
| Br | 43,30 | 42,97 |

12. *Di-p-Dimethylaminobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Der käufliche p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Er bildet farblose,

glänzende Blättchen vom Schmelzp. $74-75^{\circ}$. — Man gibt zu einer Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd in abs. Äther eine Lösung der gleichen Gewichtsmenge Zinntetrachlorid in demselben Medium. Es scheidet sich sofort ein kanariengelber Niederschlag ab, den man über Phosphorpentoxyd auf Ton trocknet. In Benzollösung geben die Komponenten meist eine tiefgelbe, ölige Fällung.

Das Additionsprodukt zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; es ist gut löslich in Alkohol, Pyridin und Aceton, schwer löslich in Äther; in Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich nicht. Kochendes Wasser zersetzt den Körper unter Abscheidung von Zinnsäure; durch kaltes Wasser wird er äußerlich nicht verändert.

0,1271 g gaben 0,1322 AgCl und 0,0351 SnO_2 .

0,2239 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 17° und 718 mm Druck.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 21,29 | 21,76 |
| Cl | 25,41 | 25,72 |
| N | 5,02 | 4,67 |

13. *Di-p-Dimethylaminobenzaldehyd-Zinntetrabromid*,



Man versetzt eine Lösung von 0,3 g Dimethylaminobenzaldehyd in abs. Äther mit einer Lösung von 0,9 g Zinntetrabromid in dem gleichen Medium. Es scheidet sich sofort ein pulveriger, kanariengelber Niederschlag aus, den man absitzen läßt, auf Ton abpreßt und über Phosphorpentoxyd trocknet. In Benzollösung geben die Komponenten meist eine tiefgelbe, ölige Fällung.

Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt; er zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Er ist gut löslich in Alkohol, Pyridin und Aceton, auch löst er sich etwas in heißem Benzol. Durch warmes Wasser wird er völlig zerstört.

Analysen. I und II Proben verschiedener Darstellung.

I. 0,1179 g gaben 0,0248 SnO_2 und 0,1190 AgBr.

0,1120 g „ 0,0237 SnO_2 .

0,3057 g „ 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

II. 0,3496 g „ 0,0693 SnO_2 und 0,3610 AgBr.

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| | | I | II |
| Sn | 16,15 | 16,58 | 15,62 |
| Br | 43,42 | 42,95 | 43,94 |
| N | 3,81 | 3,87 | — |

14. *Di-o-Nitrobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,



Man gibt zu einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in abs. Benzol eine Lösung von Zinntetrachlorid in dem gleichen Medium. Das Molekularverhältnis der Komponenten wurde sowohl gleich 2:1 wie auch gleich 1:1 gewählt. Je nach der Konzentration der Lösung scheiden sich dann sofort oder erst beim Evakuieren schöne, durchsichtige, farblose prismatische Nadeln aus, die schnell auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Die Mutterlauge ist violett gefärbt, so daß die Krystalle nach dem Abpressen auf Ton meist oberflächlich etwas farbig sind.

Der Körper wird an der Luft bald klebrig; der Schmelzpunkt ist außerordentlich unscharf; er liegt bei 80—120°. Durch kaltes Wasser färbt sich der Körper gelb, beim Kochen mit Wasser tritt völlige Zersetzung unter Abscheidung von Zinnsäure und Nitrobenzaldehyd ein. Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton.

Die Analysendaten für Zinn und Chlor sind etwas niedriger als der Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$ entspricht; vielleicht enthalten die Krystalle noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol. Die analysierten Substanzproben zeigten keine Spur von Verwitterung.

I. *Substanzproben aus den Komponenten im mol. Verh. 2 : 1 dargestellt.*

0,2434 g gaben 0,0640 SnO_2 und 0,2358 AgCl.

0,1034 g „ 0,0270 SnO_2 „ 0,1012 AgCl.

0,1532 g „ 0,0393 SnO_2 „ 0,1487 AgCl.

II. *Substanzprobe aus den Komponenten im mol. Verh. 1 : 1 dargestellt.*

0,1260 g gaben 0,0324 SnO_2 und 0,1198 AgCl.

| | Ber. | Gef. | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | I | | | II |
| Sn | 21,14 | 20,72 | 20,58 | 20,22 | 20,27 |
| Cl | 25,22 | 23,95 | 24,20 | 24,00 | 23,51 |

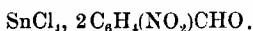
15. *Di-m-Nitrobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,

Entsteht beim Zusammengeben der Benzollösungen von Zinntetrachlorid und m-Nitrobenzaldehyd als farbloser, krystallinischer Niederschlag; molekulares Verhältnis der Komponenten 1:1.

Der Körper hat keinen bestimmten Schmelzpunkt; an der Luft wird er bald klebrig; er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton. Warmes Wasser zersetzt ihn vollständig.

0,2598 g gaben 0,0694 SnO_2 und 0,2606 AgCl .

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 21,14 | 21,08 |
| Cl | 25,22 | 24,80 |

16. *Di-p-Nitrobenzaldehyd-Zinntetrachlorid*,

Gibt man zu einer Lösung von p-Nitrobenzaldehyd in abs. Benzol eine Lösung der monomolekularen Menge Zinntetrachlorid in dem gleichen Medium, so scheiden sich bald schöne, durchsichtige hellgelbe, prismatische Nadeln aus, die an der Luft und im Exsiccator schnell zu einem gelbstichig-weißen Pulver verwitern. Zur Analyse wurden die Krystalle auf eine abgekühlte Tonplatte gebracht und dann wenige Minuten lang in einem abgekühlten Phosphorpentoxyd-Exsiccator getrocknet; aber schon in dieser kurzen Zeit waren einige Krystalle an den Spitzen verwitert.

Die Analysenresultate stimmen in erster Annäherung auf die Formel $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}, \text{C}_6\text{H}_6$; die völlig verwiterten Krystalle scheinen noch $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol zu enthalten. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers gleichen denen der entsprechenden Verbindungen der o-

und m-Reihe. Der Schmelzpunkt der verwitterten Krystalle liegt bei etwa 101° .

Analysen von frischen Substanzproben.

0,1766 g gaben 0,0407 SnO_2 und 0,1543 AgCl.

0,1933 g „ 0,0433 SnO_2 „ 0,1628 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------------|
| Sn | 18,56 | 18,16 17,66 |
| Cl | 22,14 | 21,01 20,83 |

Analyse einer verwitterten Substanzprobe.

0,1108 g gaben 0,0277 SnO_2 und 0,1052 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 19,76 | 19,70 |
| Cl | 23,59 | 23,47 |

b) **Ketonadditionen.**

1. *Di-m-Oxyacetophenon-Zinntetrachlorid,*
 $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COCH}_3.$

m-Oxyacetophenon wurde nach der Methode von Rupe und Majewski¹⁾ ausgehend von Acetophenon, über m-Nitro- und m-Aminoacetophenon dargestellt; es bildet, nach mehrfacher Krystallisation aus Benzol, ein schwach gelbstichiges, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$. — Man gibt zu einer schwach erwärmten Lösung von 1 g m-Oxyacetophenon in abs. Benzol 2 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten 1:1). Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit das Additionsprodukt als schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver aus; es wird auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Denselben Körper erhält man, und zwar in Form eines braunstichigen Pulvers, wenn man die gemeinschaftliche Benzollösung der Komponenten (mol. Verh. wiederum 1:1) etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt; ein Substitutionsprodukt läßt sich auf diese Weise nicht darstellen.

Der Körper bräunt sich beim Aufbewahren schnell, an der Luft ist er zerfließlich; sein Schmelzpunkt liegt bei 99° . Er ist gut löslich in Alkohol, Äther, Chloro-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3407 (1900).

form und Eisessig, in Ligroin löst er sich nicht. Durch Wasser wird er zersetzt.

I. *Substanzproben bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt.*

0,1390 g gaben 0,0399 SnO_2 und 0,1518 AgCl .

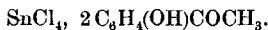
0,0740 g „ 0,0208 SnO_2 „ 0,0811 AgCl .

II. *Substanzprobe aus kochender Benzollösung erhalten.*

0,1288 g gaben 0,0372 SnO_2 und 0,1378 AgCl .

| | Ber. | I | | II |
|----|-------|-------|-------|-------|
| Sn | 22,32 | 22,62 | 22,15 | 22,76 |
| Cl | 26,64 | 27,00 | 27,10 | 26,51 |

2) *Di-p-Oxyacetophenon-Zinntetrachlorid,*



p-Oxyacetophenon wurde nach der Methode von Nencki und Stoeber¹⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Eisenchlorid erhalten; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bildet es farblose Nadeln vom Schmelzp. 110° . — Man gibt zu einer warmen Lösung von 1 Mol. p-Oxyacetophenon in abs. Benzol 1 Mol. Zinntetrachlorid. Es scheidet sich sofort ein farblores, krystallinisches Pulver aus, welches man absitzen läßt, auf Ton abpreßt und über Phosphorpentoxyd trocknet. Derselbe Körper, von der normalen Zusammensetzung $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COCH}_3$, entsteht auch bei zweistündigem Kochen der mit SnCl_4 versetzten Benzollösung des Ketons (mol. Verh. der Komponenten wiederum 1:1); es findet also, ebenso wie in der m-Reihe, keine Substitution statt; dagegen läßt sich in der o-Reihe leicht das Substitutionsprodukt der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OSnCl}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$ darstellen.

Der Körper wird bei etwa 150° tiefrot, schmilzt aber erst bei etwa 190° ; er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther, wenig löslich in Benzol.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1769 (1897).

Durch Wasser wird er zersetzt, an der Luft wird er allmählich klebrig.

I. Substanzproben aus warmer Benzollösung erhalten.

0,1718 g gaben 0,0488 SnO₂ und 0,1818 AgCl.

0,1313 g „ 0,0375 SnO₂ „ 0,1406 AgCl.

II. Substanzproben nach zweistündigem Kochen der Benzollösung isoliert.

0,1146 g gaben 0,0322 SnO₂ und 0,1220 AgCl.

0,1194 g „ 0,0347 SnO₂ „ 0,1297 AgCl.

| | Ber. | I | | Gef. | II | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Sn | 22,32 | 22,39 | 22,51 | 22,14 | 22,90 | |
| Cl | 26,64 | 26,16 | 26,48 | 26,32 | 26,86 | |

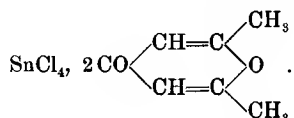
3) Di-Phoron-Zinntetrachlorid, SnCl₄, 2 CO $\begin{cases} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$.

Der Körper entsteht auf Zusatz von Zinntetrachlorid zu einer Lösung von Phoron in abs. Chloroform; molekulares Verhältnis der Komponenten 1:4. Er bildet farblose durchsichtige Kryställchen, die mit etwas Chloroform gewaschen und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Er schmilzt bei etwa 142° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit; von etwa 100° ab färbt er sich merklich rotstichig. Er ist gut löslich in Alkohol, warmem Benzol und warmem Chloroform; durch Wasser wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,1614 g gaben 0,0448 SnO₂ und 0,1686 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 22,16 | 21,87 |
| Cl | 26,43 | 25,83 |

4) Di-Dimethylpyron-Zinntetrachlorid,



Man gibt zu einer Lösung von 4 Mol. Dimethylpyron in abs. Benzol 1 Mol. Zinntetrachlorid; das Additionsprodukt scheidet sich dann in farblosen, krystallinischen

Krusten ab, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Läßt man Dimethylpyron und Zinntetrachlorid in anderen molekularen Verhältnissen in Benzollösung miteinander reagieren, z. B. in den Verhältnissen 2:1 oder 1:1, so entstehen farblose Öle, welche nur zum Teil krystallinisch erstarren.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 232—235°; er ist gut löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther; durch Wasser wird er zersetzt.

0,1310 g gaben 0,0390 SnO₂.

0,1060 g „ 0,1197 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 23,38 | 23,46 |
| Cl | 27,89 | 27,92 |

5) *Di-Xanthon-Zinntetrachlorid*, SnCl₄, 2CO< $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ >O.¹⁾

Versetzt man eine Lösung von 3 Mol. Xanthon in abs. Benzol mit 1 Mol. SnCl₄, so fällt sofort ein sandiges, krystallinisches, gelbes Pulver aus, welches über P₂O₅ auf Ton getrocknet wird.

Der Körper schmilzt bei 245°; er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, kaum löslich in Benzol.

0,2644 g gaben 0,0584 SnO₂.

0,3723 g „ 0,3190 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 18,22 | 17,41 |
| Cl | 21,75 | 21,25 |

6) *Di-Benzophenon-Zinntetrachlorid*, SnCl₄, 2CO(C₆H₅)₂.

Man gibt zu einer Lösung von 2 Mol. Benzophenon in abs. Chloroform 1 Mol. Zinntetrachlorid und läßt die Flüssigkeit im Vakuum eindunsten. Die abgeschiedenen Krystalle preßt man möglichst schnell auf Ton ab, trocknet sie über Phosphorpentoxyd und analysiert sie sofort. Aus benzolischer Lösung erhält man ein dickes, farbloses Öl, welches nicht erstarrt.

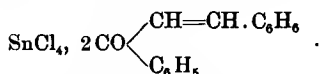
¹⁾ Siehe auch die Angaben von Gomberg und Kyriakides über die Darstellung dieses Körpers: Diese Annalen 637, 183 (1901).

Der Körper bildet eine farblose, krystallinische Masse, die an der Luft sofort weich und klebrig wird. Er ist leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform.

0,2715 g gaben 0,0668 SnO₂ und 0,2480 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 19,04 | 19,39 |
| Cl | 22,72 | 22,59 |

7) *Di-Benzalacetophenon-Zinntetrachlorid*,

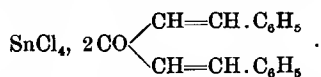


Das Benzalacetophenon wurde durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon dargestellt); mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es schwach gelbliche, durchsichtige, glänzende, flache Prismen vom Schmelzp. 56—57°. — Man versetzt eine Lösung von 1 Mol. Benzalacetophenon in abs. Benzol mit 2 Mol. SnCl₄; aus der schön gelben, vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Lösung scheiden sich auf dem Boden des Kölbchens allmählich tiefgelbe Krystalle ab, die sich zu harten Krusten vereinigen. Der Körper wird schnell zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und sofort analysiert. Er ist gut löslich in Alkohol und heißem Benzol; in kaltem Benzol löst er sich nur schwer. Durch Wasser wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

0,3068 g gaben 0,0672 SnO₂ und 0,2580 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 17,58 | 17,26 |
| Cl | 20,97 | 20,79 |

8. *Di-Dibenzalaceton-Zinntetrachlorid*,



Das angewandte Dibenzalaceton (erhalten durch Kondensation von Aceton mit Benzaldehyd bei Gegen-

¹⁾ Kostanecki u. Rossbach, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1492 (1896).

wart von Alkali)¹⁾ bildete hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 112—113°. — Man versetzt eine Lösung von 3—4 Mol. Dibenzalaceton in abs. Benzol mit der einfach molekularen Gewichtsmenge Zinntetrachlorid. Es entsteht sofort eine orangefarbene Lösung, aus der sich ein orangegelber, pulveriger Niederschlag absetzt; er wird mit Benzol gewaschen und auf Ton über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Nach der Analyse liegt die benzolhaltige Verbindung: $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{C}_6\text{H}_6$ vor.

Im Exsiccator, schneller noch im Vakuum, färbt sich der Körper bald tieforange; dieser Farbumschlag wird durch die Abspaltung des Benzolmoleküls bedingt. Die rein orangefarbene Verbindung besitzt daher die einfache Zusammensetzung $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$; stellt man sie in eine Benzolatmosphäre, so wird wieder ein Molekül Benzol aufgenommen, gleichzeitig tritt die ursprüngliche, orangegelbe Farbe auf. Neben leicht siedendem Ligroin bleibt die Farbe des benzolfreien Körpers unverändert; die Gewichtszunahme beträgt nur 0,8—1%.

Das benzolfreie Additionsprodukt schmilzt bei 188° (unter Zersetzung) zu einer dunkelroten Flüssigkeit; es ist fast unlöslich in leicht siedendem Ligroin, in viel abs. Äther und viel abs. Benzol löst es sich mit hellgelber Farbe; mit Alkohol färbt es sich gelblichweiß und löst sich dann beim Schütteln leicht auf; Wasser zersetzt vollständig.

Benzolhaltige Verbindung.

I. mit der dreifach molekularen Menge Keton dargestellt.

0,1119 g gaben 0,0804 AgCl.

0,1151 g „ 0,0211 SnO_2 .

II. mit der vierfach molekularen Menge Keton dargestellt.

0,1492 g gaben 0,1043 AgCl.

0,1174 g „ 0,0218 SnO_2 .

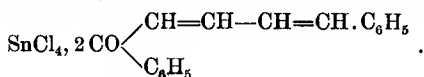
| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| | | I | II |
| Sn | 14,76 | 15,13 | 14,63 |
| Cl | 17,60 | 17,77 | 17,28 |

¹⁾ Claisen und Ponder, diese Annalen 223, 141 (1884).

Benzolfreie Verbindung.

| | | | | |
|--|---------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| 0,1072 g | gaben | 0,0231 | SnO ₂ . | |
| 0,1291 g | „ | 0,1030 | AgCl. | |
| 0,7011 g | nahmen neben Benzol zu um | 0,0801 g. | | |
| 0,5102 g | „ | „ | „ | 0,0552 g. |
| | | Ber. | | Gef. |
| | Sn | 16,32 | | 16,98 |
| | Cl | 19,48 | | 19,73 |
| Aufnahme von 1 C ₆ H ₆ | | 10,7 | | 11,4 10,8 |

9. *Di-Cinnamylidenacetophenon-Zinntetrachlorid*,

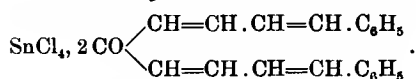


Das durch Kondensation von Acetophenon mit Zimtaldehyd dargestellte Cinnamylidenacetophenon¹⁾ bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther schöne, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 102—103°. — Man gibt zu einer Lösung von 2,7 g Cinnamylidenacetophenon in absolutem Benzol 1 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten 3:1); es entsteht sofort eine tiefrote Lösung, aus der sich allmählich schöne, glänzende, bordeauxrote Krystalle absetzen. Sie werden auf Ton über Phosphor-pentoxyd getrocknet, pulverisiert (Farbe des Pulvers orangefarben) und nach etwa 12 Stunden analysiert.

Der Körper hält sich an der Luft längere Zeit unverändert; er schmilzt bei etwa 160° unter weitgehender Zersetzung. Er löst sich in Alkohol, Essigester und Chloroform mit hellgelber Farbe; in Äther und kaltem Benzol ist er schwer löslich; in heißem Benzol löst er sich gut, und zwar mit sattgelber Farbe. Durch Wasser wird er zersetzt.

| | | | | |
|----------|-------|--------|--------------------|-------|
| 0,2169 g | gaben | 0,0434 | SnO ₂ . | |
| 0,1787 g | „ | 0,1350 | AgCl. | |
| | | Ber. | | Gef. |
| | Sn | 16,32 | | 15,77 |
| | Cl | 19,48 | | 19,11 |

¹⁾ Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1730 (1895).

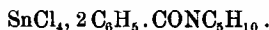
10. *Di-Dicinnamylidenaceton-Zinntetrachlorid*,

Dicinnamylidenaceton läßt sich leicht durch Kondensation von Cinnamylidenaceton mit Zimtaldehyd darstellen¹⁾; es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden gelben Nadelchen vom Schmelzp. 142°. — Fügt man zu einer Lösung von etwa 3 Mol. Dicinnamylidenaceton in absolutem Benzol 1 Mol. SnCl_4 , so entsteht ein glänzender, schwarzer Niederschlag, dessen Mutterlauge blutrot gefärbt ist; er wird mit Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper löst sich in siedendem Benzol mit tief-orangeroter Farbe, in siedendem Alkohol mit bräunlich-gelber Farbe. Beim Erhitzen tritt schon unter 100° Zersetzung ein. Wasser verwandelt ihn bei gewöhnlicher Temperatur in ein gelbes Pulver; kochendes Wasser zerstört vollständig.

0,1463 g gaben 0,0270 SnO_2 und 0,0997 AgCl .

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 14,29 | 14,54 |
| Cl | 17,05 | 16,85 |

c) **Additionsprodukte von Piperididen.**1. *Di-Benzoylpiperidid-Zinntetrachlorid*,

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Benzoylpiperidid²⁾ in wenig Chloroform 0,6 g Zinntetrachlorid (molekulares Verh. der Komponenten etwa 1:1,2). Aus der unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit aufbewahrten Flüssigkeit scheiden sich allmählich farblose, krystallinische Krusten aus, die auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Aus einer Lösung der Komponenten in Benzol erhält man ein farbloses Öl, welches nur partiell erstarrt.

¹⁾ Diehl und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2325 (1885).

²⁾ Schotten, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2545 (1884); 21, 2238 (1888).

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei etwa 213°. Er löst sich in Chloroform und Alkohol; in Benzol ist er fast unlöslich. Er ist nicht zerfließlich. Durch Wasser wird er zersetzt.

0,1220 g gaben 0,0288 SnO₂.

0,0879 g „ 0,0771 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 18,62 | 18,61 |
| Cl | 22,22 | 21,69 |

2. Di-Cinnamoylpiperidid-Zinntetrachlorid,



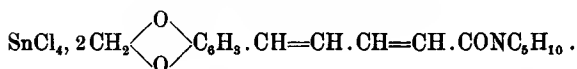
Das Cinnamoylpiperidid wurde durch Einwirkung von Piperidin auf Zimtsäureanhydrid erhalten.¹⁾ Es bildet farblose, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 119° bis 122°. — Zur Darstellung des Additionsproduktes versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Piperidid in wenig absolutem Benzol mit 1 Mol. SnCl₄. Nach wenigen Minuten scheiden sich glänzende, kleine, farblose Blättchen aus, die auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Der Körper schmilzt bei 221°; er ist spielend löslich in Chloroform, gut löslich in Alkohol; in Benzol und Äther löst er sich nur wenig.

0,1654 g gaben 0,0353 SnO₂ und 0,1314 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 17,22 | 16,82 |
| Cl | 20,55 | 19,64 |

3. Di-Piperin-Zinntetrachlorid,



Man gibt zu einer Lösung von 1 g Piperin in trockenem Benzol eine Lösung von 0,4 g Zinntetrachlorid in demselben Medium (molekulares Verh. etwa 2,3:1) und stellt die gelbe Flüssigkeit ins Vakuum. Auf dem Boden des Gefäßes scheiden sich bald tiefgelbe, krystal-

¹⁾ Herstein, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2265 (1889).

linische Krusten ab, die schnell auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

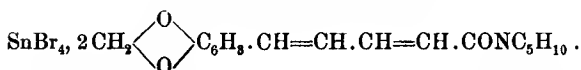
Erhitzt man den Körper auf höhere Temperatur, so zersetzt er sich unter Schwarzfärbung; ein bestimmter Schmelzpunkt ließ sich nicht beobachten. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, in Äther ist er fast unlöslich. Die alkoholische Lösung ist farblos, die Lösungen in Chloroform und Benzol sind schön gelb gefärbt.

Durch kaltes Wasser wird der Körper äußerlich nicht verändert; kochendes Wasser zerstört vollständig.

| | | | | |
|-----|----------|-------|--------|--------------------|
| I. | 0,1169 g | gaben | 0,0216 | SnO ₂ . |
| | 0,1588 g | „ | 0,1129 | AgCl. |
| II. | 0,2002 g | „ | 0,0368 | SnO ₂ . |
| | 0,2168 g | „ | 0,1522 | AgCl. |

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| | | I | II |
| Sn | 14,32 | 14,56 | 14,48 |
| Cl | 17,09 | 17,60 | 17,36 |

4. Di-Piperin-Zinntetrabromid,



Man versetzt eine Lösung von 1 g Piperin in trockenem Benzol mit einer solchen von 0,6 g Zinntetrabromid (molekulares Verh. der Komponenten etwa 2,6:1). Sind die Lösungen konzentriert, so entsteht fast sofort ein tiefgelber, krystallinischer Niederschlag, der mit Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Additionsprodukt erst beim Evakuieren in Form gelber, krystallinischer Krusten ab.

Der Körper schmilzt bei 183° zu einer schwarzen Masse; schon einige Grade vorher bilden sich schwarze Punkte. Er ist gut löslich in Chloroform, schwerer löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther; die Lösungen in Chloroform und Benzol sind schön gelb gefärbt, die Lösung in Alkohol ist nur gelbstichig. Kaltes

Wasser verändert den Körper äußerlich nicht, durch kochendes Wasser wird er völlig zerstört.

Kocht man die Verbindung mit wäßrigem Ammoniak, so erhält man ein Gemenge von Zinnsäure und Piperin; durch Ausziehen desselben mit Alkohol läßt sich reines Piperin in Form durchsichtiger, fast farbloser Prismen vom Schmelzp. 128—129° isolieren.

I. 0,2002 g gaben 0,0303 SnO₂.

II. 0,2350 g „ 0,0340 SnO₂.

0,1630 g „ 0,1200 AgBr.

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| | | I | II |
| Sn | 11,79 | 11,93 | 11,40 |
| Br | 31,71 | — | 31,33 |

5. *Piperinhexachlorostanneat*, [SnCl₆](HC₁₇H₁₉O₃N)₂.

Man löst 1 g Piperin in absolutem Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, und gibt 1 g Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht eine tiefgelbe Flüssigkeit, aus der sich im Vakuum allmählich gelbe Krystalldrusen absetzen. Sie werden auf Ton abgepreßt und unter schwachem Erwärmen wieder in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum scheidet sich dann das reine Doppelsalz in Form gelber, kompakter Krystalle aus, die über Natronkalk getrocknet werden.

Beim Erhitzen färbt sich das Salz zunächst orange, dann zersetzt es sich unter Zusammensintern zu einer schwarzen Masse. In Methylalkohol und Äthylalkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich; in Ligroin löst es sich kaum. Durch Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert.

I. 0,1393 g gaben 0,1333 AgCl.

0,1075 g „ 0,0173 SnO₂.

II. 0,1704 g „ 0,0284 SnO₂.

0,1042 g „ 0,0998 AgCl.

| | Ber. | Gef. | |
|----|-------|-------|-------|
| | | I | II |
| Sn | 13,16 | 12,68 | 13,13 |
| Cl | 23,48 | 23,66 | 23,68 |

6. *Piperinhexabromostanneat*, $[\text{SnBr}_6](\text{H} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2$.

Man löst 1 g gut gepulvertes Piperin in absolutem Methyl- oder Äthylalkohol, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, und gibt 1,5 g Zinntetrabromid hinzu. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, aus der sich im Vakuum allmählich orangegelbe Krystalle absetzen. Man preßt sie auf Ton ab und krystallisiert sie aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol im Vakuum um. Beim Auflösen vermeide man möglichst jede Temperaturerhöhung.

Das reine Doppelsalz bildet tiefgelbe, kompakte Krystalle, die zur Analyse auf Ton über Natronkalk getrocknet werden. Sie schmelzen bei $182\text{--}184^\circ$ zu einer schwarzen Masse. In Methylalkohol und Äthylalkohol sind sie leicht löslich (mit gelber Farbe), in Ligroin und Äther lösen sie sich kaum. Durch Wasser wird das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert.

Erwärmt man die Verbindung mit wäßrigem Ammoniak, so bildet sich ein Gemenge von Zinnsäure und Piperin; das aus dem Gemisch mit Alkohol isolierte Piperin krystallisiert in den für dieses Alkaloid charakteristischen, fast farblosen Prismen vom Schmelzp. $129\text{--}131^\circ$.

| | | | | |
|-----|----------|-------|--------|------------------|
| I. | 0,1816 g | gaben | 0,0230 | SnO_2 . |
| | 0,1175 g | „ | 0,1138 | AgBr . |
| II. | 0,1202 g | „ | 0,0162 | SnO_2 . |
| | 0,2778 g | „ | 0,2680 | AgBr . |
| | | Ber. | Gef. | |
| | | | I | II |
| | Sn | 10,16 | 9,98 | 10,62 |
| | Br | 40,99 | 41,21 | 41,06 |

7. *Piperinhydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Zur Darstellung dieses Salzes fügt man zur Lösung des Piperins in absolutem Benzol so lange chlorwasserstoffhaltiges Benzol, bis sie ausgesprochen sauer reagiert. Es scheidet sich ein kanariengelber, krystallinischer Niederschlag aus, der auf Ton über Natronkalk getrocknet wird.

Das Salz ist gut löslich in Alkohol, Chloroform und

heißem Benzol; die Lösungen sind gelb gefärbt; in Ligroin und Äther ist es fast unlöslich. Beim Schütteln mit Wasser wird es hydrolysiert; es bildet sich freies Piperin. Auch bei längerem Aufbewahren neben Natronkalk tritt Zersetzung ein. Nach etwa 5 Tagen besaß eine Probe, die hellgelbstichig geworden war, nur noch einen Chlorgehalt von 2,2 Proz.

Analyse einer frischen, neben Natronkalk getrockneten Probe.
0,2384 g gaben 0,0905 AgCl.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Cl | 11,05 | 10,29 |

8. Piperinbishydrochlorid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot H_2Cl_2$.

Leitet man über pulverisiertes Piperin bei gewöhnlicher Temperatur trocknen Chlorwasserstoff, so werden 2 Mol. HCl aufgenommen. Die Gewichtszunahme erfolgt zunächst schnell (nach etwa 8 Stunden betrug sie bei einem Versuche schon 22,06 Proz., statt theoretisch 25,61 Proz.), dann immer langsamer; erst nach etwa einer Woche ist Gewichtskonstanz erreicht.¹⁾

Das saure Chlorid bildet ein orangefarbenes Pulver, welches an der Luft schnell Chlorwasserstoff verliert. Beim Verreiben mit Wasser hinterbleibt fast reines Piperin in Form eines hellgelben Pulvers vom Schmelzpunkt 122—126°, welches aus Alkohol in den für das Alkaloid charakteristischen, fast farblosen Prismen kristallisiert.

| | |
|---|---------------------------|
| I. 0,5563 g nahmen im HCl-Strom zu um | 0,1429 g. |
| II. 0,1730 g „ „ HCl- „ „ „ | 0,0430 g. |
| | Ber. Gef. |
| Aufnahme von 2HCl | 25,61 25,66 24,85 |

9. Piperinhydrobromid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HBr$.

Zur Darstellung des normalen bromwasserstoffsäuren Salzes fügt man zu einer Lösung des Piperins in Benzol so lange mit Bromwasserstoff gesättigtes Benzol, bis die

¹⁾ Der Versuch wird zweckmäßig in einem mit Glasstöpseln verschließbaren sog. „Natronkalkröhrchen“ durchgeführt.

Flüssigkeit ausgesprochen sauer reagiert. Es fällt dann ein kanariengelbes, krystallinisches Pulver aus, welches man schnell absaugt und auf Ton über Natronkalk trocknet. Denselben Körper erhält man beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen der Komponenten; jedoch eignet sich das erst erwähnte Verfahren besser zur Darstellung des Salzes, da Piperin in Äther zu wenig löslich ist. Leitet man in die Benzollösung des Piperins Bromwasserstoff ein, so fällt ebenfalls ein gelber Niederschlag aus, der sich aber allmählich wieder auflöst.

Das bromwasserstoffsäure Piperin schmilzt bei etwa 170° zu einer roten Flüssigkeit. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Methyl- und Äthylalkohol; in Benzol löst es sich kaum, in Äther ist es ganz unlöslich. Durch Wasser und wäßriges Ammoniak wird das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt. Es resultiert freies Piperin, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, durchsichtige, schwachgelbstichige Nadeln vom Schmelzpt. $130-131^{\circ}$ bildet. Über Natronkalk läßt sich das Salz einige Tage hindurch fast unverändert aufbewahren.

I. *Analyse des aus Äther gefällten Salzes.*

1. *Substanz, 2—3 Stunden lang über Natronkalk getrocknet.*
0,0786 g gaben 0,0390 AgBr.
2. *Substanz, 3 Tage lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1176 g gaben 0,0577 AgBr.

II. *Analyse des aus Benzol gefällten Salzes.*

1. *Substanz, 2—3 Stunden lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1472 g gaben 0,0706 AgBr.
0,0897 g „ 0,0440 AgBr.
2. *Substanz, etwa 12 Stunden lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1509 g gaben 0,0718 AgBr.
3. *Substanz, etwa 4 Tage lang über Natronkalk getrocknet.*
0,1920 g gaben 0,0924 AgBr.

Ber.

Gef.

| | I | | II | | | |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 21,12 | 20,88 | 20,41 | 20,87 | 20,25 | 20,48 |
| 21,86 | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>2</u> | <u>3</u> |

d) *Triphenylmethylchlorid-Zinntetrachlorid*, $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$.

Kehrmann¹⁾ erhielt durch Fällen der gemischten Nitrobenzollösungen von Triphenylmethylchlorid und Zinntetrachlorid mit Schwefelkohlenstoff ein Doppelsalz der Formel $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$. Uns interessierte nun die Frage, ob nicht außer dieser Verbindung noch ein normal zusammengesetztes Salz: $2(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$ existenzfähig sei. Wir ließen daher Zinntetrachlorid auf einen Überschuß von in Benzol gelöstem Triphenylmethylchlorid einwirken, es entstand aber wiederum die Kehrmannsche Verbindung.

Zu einer Lösung von 4 g Triphenylmethylchlorid in absolutem Benzol wurde 1 g Zinntetrachlorid gegeben. Es setzte sich ein tiefgelbes Öl ab, welches allmählich zu einer krystallinischen, gelben Masse erstarrte. Sie wurde auf Ton abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Analysendaten weichen nur wenig von den für die Formel $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$ berechneten Werten ab.

0,1327 g gaben 0,0360 SnO_2 und 0,1669 $AgCl$.

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Sn | 22,05 | 21,38 |
| Cl | 32,91 | 31,10 |

$Sn : Cl = 1 : 4,90$

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juni 1911.

¹⁾ Kehrmann und Wentzel, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3818 (1901).

(Geschlossen den 27. Juli 1911)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Kiel.

Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten;

von *C. Harries*.

(Eingelaufen am 26. Juni 1911.)

I. Über Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe.

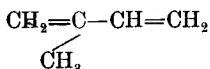
Über Isopren oder β -Methylbutadien.

Geschichtliches.

Allgemein gilt Williams¹⁾ als der Entdecker des Isoprens. Er isolierte es aus den Produkten der trocknen Destillation des Kautschuks und wies ihm die Formel C_5H_8 zu. Möglicherweise hat aber Himly diesen Kohlenwasserstoff schon viel früher in Händen gehabt.

Bouchardat²⁾ machte zuerst die für die Folgezeit so wichtige Beobachtung, daß sich das Isopren unter gewissen Bedingungen zu Terpenen $C_{10}H_{16}$ und kautschukartigen Produkten polymerisieren lasse.

Tilden³⁾ stellte die Formel



als wahrscheinlich auf. Ferner zeigte er, daß beim Durchleiten von Terpentindämpfen durch rotglühende Eisenröhren ebenfalls Isopren entsteht. Auch er be-

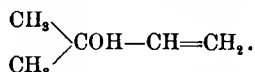
¹⁾ Jahresber. der Chem. 1860, 494.

²⁾ Compt. rend. 80, 1446 (1875); 89, 1117 (1879). Bull. soc. chim. [2] 24, 108 (1875). Ber. d. d. chem. Ges. 8, 904 (1875). Jahresber. 1879, 577.

³⁾ Chem. News 46, 129 (1882). Chem. Soc. 45, 910 (1884). Jahresber. 1882, 906.

schäftigte sich eingehend mit der Überführung des Isoprens in künstlichen Kautschuk.

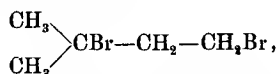
Gladziatzky¹⁾ erhielt aus dem Monochlorhydrat des Isoprens einen tertiären Alkohol



Ferner entdeckte er die Umlagerung des Isoprens zu unsymmetrischem Dimethylallen beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure.

Im Jahre 1897 gelang es Ipatiew²⁾ die Konstitution aufzuklären. Gemeinsam mit Wittorf³⁾ stellte er fest, daß das Isopren aus Kautschuk Trimethyläthylen beigemischt enthält, was übrigens für das aus Terpentinöl hergestellte Produkt schon vorher Mokiewsky⁴⁾ wahrscheinlich gemacht hatte.

Ferner bewiesen Ipatiew und Wittorf, daß durch Addition von Bromwasserstoff an Isopren α -Dimethyltrimethylendibromid entsteht



welches bereits früher⁵⁾ durch Addition von Bromwasserstoff an das unsymmetrische Dimethylallylen dargestellt worden war. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali erhielt Ipatiew aus diesem Dibromid einen Kohlenwasserstoff, der mit unterchloriger Säure dasselbe bei 81° schmelzende Chlorhydrin lieferte, welches Mokiewsky früher aus Isopren bereitet hatte. Da nun Dimethylallen und Isopren dasselbe Dibromid mit Bromwasserstoffsäure ergeben, so blieb für die Konstitution des Isoprens nur die schon von Tilden aufgestellte Formel übrig.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 47, 168 (1887). Jahresber. 1887, 700. Journ. russ. chem. Ges. 20, 1, 706 (1888). Zentralbl. 1889, 780.

²⁾ Journ. pr. Chem. [2] 55, 4 (1897).

³⁾ Journ. pr. Chem. 55, 1 (1897).

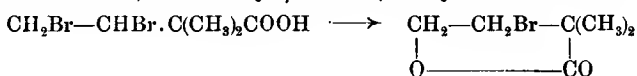
⁴⁾ Journ. russ. chem. Ges. 27, 516 (1895). Chem.-Ztg. 1895, 101.

⁵⁾ Vgl. hierzu Mokiewsky, Zentralbl. 1900, II, 331.

Noch im selben Jahre¹⁾ wie die Arbeit Ipatiew's erschien eine Notiz von W. Euler „Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens“, der bald eine ausführliche Abhandlung²⁾ folgte.

Die Eulersche Synthese benutzt im allgemeinen das von Ciamician und Magnaghi³⁾ schon beschriebene Verfahren, welches von Pyrrolidin aus zum Butadien (Erythren) geführt hatte. Das β -Methylpyrrolidin lieferte bei der erschöpfenden Methylierung analog Isopren. Hiermit war seine Konstitution endgültig festgestellt.

Von Isoprensynthesen in der neueren Zeit ist zunächst die von Blaise und Courtot⁴⁾ zu erwähnen. Sie erhielten aus α, α -Dimethyl- β, γ -dibrombuttersäure beim Destillieren α, α -Dimethyl- β -brom- γ -butyrolacton.



und aus diesem beim Erhitzen mit Chinolin Isopren. Dieser Weg scheint nur geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes ergeben zu haben.

Im Jahre 1906 habe ich durch Anwendung der Grignardschen Reaktion aus Acrylester und Magnesiumjodmethyl in Propylätherlösung den schon bekannten Isoprenalkohol⁵⁾ und aus diesem durch Wasserabspaltung Isopren gewonnen. Da dasselbe aber keinen genauen Siedepunkt aufwies, wurde das Verfahren verlassen und auch bisher nicht publiziert.

Kritik der besprochenen Arbeiten.

Über die Ipatiew'sche Methode läßt sich folgendes sagen: Da hier von einer 1,3-Dibromverbindung ausgegangen wird, um einen $\Delta^{1,3}$ -doppelt ungesättigten

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1989 (1897).

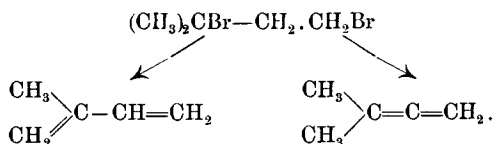
²⁾ Journ. pr. Chem. 57, 131 (1898).

³⁾ Gazz. chim. 15, 485 (1895). Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2080 (1885).

⁴⁾ Vgl. Bull. soc. chim. 35, 993 (1906).

⁵⁾ Mokiewsky, Zentralbl. 1900, II, 331.

Kohlenwasserstoff darzustellen, so muß man es als wahrscheinlich betrachten, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes nach zwei Seiten vor sich gehen wird, es wird nicht ausschließlich 2-Methylbutadien (1,3), sondern daneben auch 2-Methylbutadien (2,3) entstehen.



Es hat sich dies bei einer Nachprüfung der Ipatiewschen Methode tatsächlich erweisen lassen.

Die physikalischen Konstanten eines solchermaßen bereiteten Präparates zeigen nicht unerhebliche Differenzen mit den auf anderen eindeutigeren Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffen (siehe Tabelle).

Ganz dieselben Gesichtspunkte dürften auch für die Beurteilung der Reinheit des von Blaise und Courtot und des nach meinem Verfahren aus Acrylester nach Grignard erhaltenen Isoprens maßgebend sein, denn auch das Bromid bzw. der Alkohol



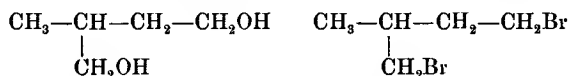
können bei der Bromwasserstoff- bzw. Wasserabspaltung neben Isopren Dimethylallen bilden.

Ein weiterer Nachteil der Ipatiewschen Methode ist der, daß sie sehr geringe Ausbeuten liefert. Wahrscheinlich hat deshalb Ipatiew selbst außer dem Siedepunkt keinerlei physikalische Konstanten bestimmt.

Das Eulersche Isopren ist jedenfalls rein gewesen, da sich die auf dem Wege der erschöpfenden Methylierung erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch besondere Reinheit auszeichnen. Die Methode ist aber außerordentlich umständlich, denn schon zu dem als Ausgangsmaterial verwendeten β -Methylpyrrolidin gelangte Euler auf einem sehr langwierigen Wege. Auch erhielt er Isopren in so minimaler Ausbeute, daß keine physikalischen Konstanten bestimmt werden konnten.

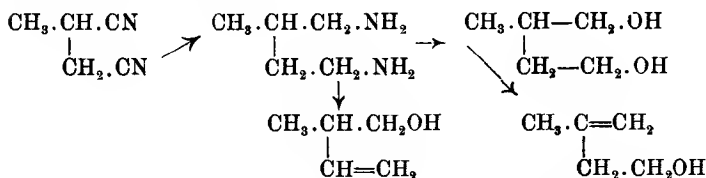
Um mein Ziel zu erreichen, war es deshalb von Wichtigkeit, zunächst einmal wirklich reines Isopren in einer Menge zu gewinnen, die es ermöglichte, seine physikalischen Konstanten genau festzulegen, um ein Vergleichsobjekt für neu auszuarbeitende Methoden zu besitzen.

Zu diesem Zweck stellte ich mir die Aufgabe, ein 2-Methyl-1,4-dihydroxybutan bzw. 2-Methyl-1,4-dibrombutan



darzustellen und aus diesem Wasser bzw. Bromwasserstoff abzuspalten. Aus derartig konstituierten Produkten müßte sich am ehesten ein einheitliches Isopren gewinnen lassen, da hier eine Bildung von Dimethylallen in erster Phase ausgeschlossen war.

Schon Euler¹⁾ hat in seiner Arbeit „Über Synthese der β -Methylpentamethylendi- und -mono-carbonsäure“ das Pentamethylenglykol und das zugehörige Bromid beschrieben, indessen nur wenig reine Präparate in den Händen gehabt. Er ging von dem Nitril der Brenzweinsäure aus, welches er mit Natrium und Alkohol zum β -Methyltetramethylendiamin reduzierte. Aus dem Diamin erhielt er mit salpetriger Säure²⁾ in geringer Ausbeute das Glykol neben zwei ungesättigten Alkoholen und Spuren von Isopren.



Aussichtsreicher erschien es zur Verwirklichung meines Vorhabens, das Verfahren von Bouveault und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2952 (1895).

²⁾ Gustavson, Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref. 912 (1892).

Blanc¹⁾ anzuwenden, welche aus dem Dicarbonsäure-ester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die entsprechenden Glykole erhielten. Auf diesem Wege bereitete ich aus Brenzweinsäurediäthylester das β -Methyltetramethylenglykol und durch Umsetzung mit Bromwasserstoff das Dibromid. Mit der weiteren Untersuchung dieses Teiles der Arbeit betraute ich Herrn Karl Neresheimer²⁾, der feststellte, daß man mit Chinolin aus dem Dibromid ein Isopren in geringer Ausbeute erhalten kann, welches nach den physikalischen Eigenschaften aber bereits durch Dimethylallen, wenn auch noch nicht in starkem Maße, verunreinigt ist. Viel besser läßt sich aus dem Dibromid Isopren gewinnen, wenn man dasselbe mit Trimethylamin umsetzt, das sich fast quantitativ bildende bis-quaternäre Ammoniumbromid mit Silberoxyd in die Ammoniumbase überführt und diese trocken destilliert. Hierbei wird reines Isopren in guter Ausbeute erhalten.

Für das Isopren, das als eine der einfachsten Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung auch in optischer Beziehung besonderes Interesse beansprucht, wurden außer der Molekularrefraktion und -dispersion noch die Σ -Werte berechnet, womit nach dem Vorschlag von Auwers und Eisenlohr³⁾ der hundertfache Wert des spezifischen Brechungsvermögens bezeichnet wird. Bezüglich der Größe der Exaltationen, die durch bestimmte Konjugationen hervorgerufen werden, gelang es den genannten Forschern, eine Gesetzmäßigkeit anzufinden, die besagt, daß ganz allgemein der Zutritt von Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems dessen optische Wirksamkeit herabsetzt. Für Isopren, das ein einfach gestörtes System aufweist, lagen für die Berechnung der Dispersion bisher

¹⁾ Bull. soc. chim. **31**, 669, 1203 (1904); **33**, 879 (1905).

²⁾ Vgl. Inaug.-Diss., Kiel 1911.

³⁾ Journ. pr. Chem. **82**, 65 (1910). Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910).

noch keine Angaben vor, bei unserem reinen Präparat ergab sich in voller Übereinstimmung mit Auwers für $\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$ eine Exaltation von 41,3 Proz.

In der Tabelle S. 167 ist eine Übersicht der von den verschiedenen Autoren angegebenen physikalischen Konstanten und der von uns neu gefundenen angegeben.

Technische Verfahren zur Darstellung von Isopren.

Die bisher erörterten Verfahren sind mehr oder weniger kostspielig und deshalb technisch unausführbar. Bei der hohen Bedeutung, die das Isopren als Ausgangsmaterial für die Bereitung von künstlichem Kautschuk besitzt, kam es darauf an Methoden zu finden, welche eine technische Verwertung günstig erscheinen ließen. Wenn man sich aber mit einem solchen großen technischen Problem, wie es die künstliche Darstellung von Kautschuk ist, näher beschäftigen will, so muß man von vornherein darauf bedacht sein Ausgangsmaterialien zu wählen, die äußerst wohlfeil und in hinreichender Menge jederzeit vorhanden sind. Hier kommen eine ganze Reihe von Quellen unter den Rohstoffen in Betracht.

Den Steinkohlenteer als Ausgangsmaterial hat Dr. Fritz Hofmann (Elberfelder Farbenfabriken) zur technischen Darstellung des Isoprens benutzt. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren ist durch die Patentliteratur¹⁾ im Jahre 1910 allmählich bekannt geworden. Er geht vom p-Kresol aus, reduziert dies nach Sabatier und oxydiert das Reduktionsprodukt zur β -Methyladipinsäure. Das Diamid derselben geht mit unterchloriger Säure in das β -Methyltetramethyldiamin und letzteres bei der erschöpfenden Methylierung in sehr reines Isopren über. Ich habe dies Verfahren nachgearbeitet und gefunden, daß es gut geht, indessen stellen sich bei der Durchführung in einem Unterrichtslaboratorium, welches nicht die Hilfsmittel der Groß-

¹⁾ D. Patentanm. 28390, IV, 39.

industrie besitzt, allerlei Schwierigkeiten entgegen. Ich erhielt durch die Güte der Elberfelder Farbenfabriken etwa 150 g von diesem Präparat und konnte es mit dem nach der Methode von Neresheimer bereiteten Produkt vergleichen: wie nicht anders zu erwarten war, besitzt es genau dieselben physikalischen Konstanten wie letzteres. Es ist sehr wichtig, für die Gewinnung von Kautschuk ein möglichst reines Isopren anzuwenden, deshalb halte ich das Elberfelder Verfahren für ausgezeichnet.

Ich ging bei meinen Versuchen für eine technische Darstellung des Isoprens von dem Wunsche aus, den Alkohol bzw. die Stärke als Ausgangsmaterial zu verwenden. Denn man muß immer das Ziel im Auge behalten, die von der Landwirtschaft produzierten Rohstoffe für die technische Erzeugung des Kautschuks zu benutzen.¹⁾

Alkohol kann man über die Essigsäure in Aceton, dieses mit Bromäthyl nach Grignard in tertiären Amylalkohol umwandeln, aus welchem Wasser abgespalten und Trimethyläthylen gewonnen wird. Es war noch eine Methode auszuarbeiten, das Trimethyläthylen in Isopren überzuführen. Nach Ipatiew²⁾ erhält man aus Trimethyläthylendibromid mit alkoholischem Kali Trimethylallen, aus welchem bei der Behandlung mit Bromwasserstoff das Dibromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ entsteht. Aus diesem kann man dann mit alkoholischem Kali Isopren in geringer Ausbeute erzeugen. Nach vielen Bemühungen gelang es, eine Methode ausfindig zu machen, welche einmal das verlustreiche Arbeiten mit alkoholischem Kali vermeidet und zweitens die eine der beiden Reaktionsphasen von Ipatiew überspringt.

Es zeigte sich, daß, wenn man Trimethyläthylendibromid oder andere Halogenderivate des Isopentans auf Natronkalk tropfen läßt, der vorher zweckmäßig mit Kohlendioxyd abgesättigt und auf etwa 600° erhitzt

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker. Danzig 1907. Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1265 (1907).
²⁾ a. a. O.

wurde, ein Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute erzeugt wird, der, nach den physikalischen Konstanten zu urteilen, mehr Isopren als der von Ipatiew enthält. Bei niedriger Temperatur bilden sich bei diesem Verfahren vorwiegend ungesättigte Monohalogenide, die ihrerseits bei höherer Temperatur außerordentlich beständig sind.

Es scheint sich hier also ein Prozeß abzuspielen, der außer von der Temperatur auch von der porösen Beschaffenheit des gekörnten Natronkalks abhängig ist. Der letztere entzieht außerdem die entstehende Halogenwasserstoffsäure in statu nascendi dem Reaktionsgleichgewicht. Gute Ausbeuten an Isopren erhält man nur, wenn es gelingt, beide Bromatome gleichzeitig als Bromwasserstoff abzuspalten.

Die Methode kann auch zur Gewinnung von homologen Kohlenwasserstoffen aus Dihalogeniden, z. B. des Butadiens aus Butylendibromid, angewendet werden.

Auch mit der Überführung des Terpentins in Isopren habe ich mich eingehend beschäftigt, denn es würde, wenn eine hinreichend wohlfeile Methode für diese Umwandlung aufgefunden werden könnte, nach meiner Meinung jedenfalls für einen Teil des Bedarfs an künstlichen Kautschuk in Frage kommen.

Das vorerwähnte, von Tilden entdeckte Verfahren ist nun sehr mangelhaft und liefert nur geringe Mengen reines Isopren. Es zeigte sich, daß man die Tildensche Methode modifizieren kann, wenn man statt des glühenden Eisenrohrs eine glühende Platinspirale benutzt und den Apparat so einrichtet, daß die unangegriffenen Terpentindämpfe durch einen geeigneten Kühler kondensiert und zu der erhitzten Flüssigkeit zurückgeführt werden, während das Isopren durch den Kühler entweicht und gesondert aufgefangen wird.

Nach dieser Methode, die besonders beim Dipenten bzw. Limonen gut geht, habe ich mir, ohne daß der Apparat besonderer Aufsicht bedurfte, den größten Teil des für meine später beschriebenen Versuche benötigten

Isoprens bereitet. Das Isopren aus Limonen ist fast so rein wie das nach dem Neresheimerschen und Elberfelder Verfahren dargestellte. Durch Zufall erfuhr ich, daß einige Zeit vor mir ein auf demselben Prinzip beruhendes Verfahren durch meinen früheren Mitarbeiter Dr. Kurt Gottlob in Prag zum Patent angemeldet worden war. Wir haben uns deshalb zur Publikation vereinigt und lassen dieselbe gesondert erfolgen.¹⁾

Um die Darstellung des Isoprens aus Acetylen habe ich mich, wie früher erwähnt²⁾, ebenfalls bemüht, jedoch ohne Erfolg.

Die katalytische Oxydation der Isopentanfraktion aus Petroleum scheint von anderer Seite aufgenommen worden zu sein, wie ich aber an einem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat ersehen konnte, ist dieses Produkt technisch noch nicht verwendungsfähig.

Es sind noch eine ganze Reihe anderer Verfahren zur Darstellung von Isopren in der letzten Zeit durch die Patentliteratur bekannt geworden, doch will ich auf diese hier nicht weiter eingehen.

Von Interesse erscheint mir aber eine Beobachtung der Chemiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche gefunden haben³⁾, daß sich Isopren, bzw. seine Homologen mit schwefliger Säure zu weißen, festen Verbindungen zusammenschließen, aus denen man durch einfaches Erhitzen die Kohlenwasserstoffe regenerieren kann. Die Reaktion geht beim Isopren überraschend glatt und man könnte vielleicht darauf eine Wertbestimmung desselben gründen. Die Regenerierung des Kohlenwasserstoffs aus der festen weißen Verbindung machte mir aber Schwierigkeiten. Ich konnte das Isopren nicht quantitativ wieder erhalten. Nach den optischen Eigenschaften zu urteilen, ist es aber ganz rein.

¹⁾ Folgende Abhandlung.

²⁾ Vortrag, gehalten in Wien vor dem österr. Ingenieur- und Architekten-Verein d. 12. März 1910. Gummizeitung **24**, 25 (1910).

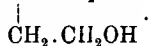
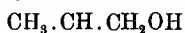
³⁾ D. R.-P. Nr. 59 862, Kl. IV. 12.

**Tabellarische Übersicht der Konstanten des Isoprens
nach verschiedenen Autoren.**

| Isopren nach: | Siedep. | Dichte | n _D | MR _d | MD _{γ-a} | Temp. b. d. Best. |
|--|----------|--------|----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|
| Ipatiew ¹⁾ | 32—33° | 0,6742 | 1,40777 | 24,87 | 1,12 | 18° |
| Euler | 33—39° | | | | | |
| Tilden ²⁾ aus Terpentin | 34—35° | 0,6766 | 1,4079 | 24,84 | — | 18° |
| Tilden ²⁾ aus Kautschuk | 34—35° | 0,6709 | 1,4041 | 24,84 | — | 18° |
| Blaise u. Courtot | 36° | — | — | — | — | — |
| Harries Neresheimer Methode I | 30—37° | 0,678 | 1,41271 | 25,02 | 1,20 | 19° |
| desgl. Methode II | 36—37° | 0,6804 | 1,42267 | 25,45 | 1,33 | 21° |
| Harries Gottlob aus Terpentin u. Dipenten | 35,5—36° | 0,6815 | 1,42117 | 25,33 | 1,25 | $\frac{18,5^{\circ}}{4^{\circ}}$ |

**2. Über das β-Methyltetramethylenglykol und seine
Überführung in Isopren von Karl Neresheimer.³⁾**

Methyltetramethylenglykol,



In einen großen, mit langem, aufsteigendem Kühler versehenen Kolben bringt man 80—100 g blankes Natrium in groben Stücken und läßt dazu allmählich eine Auf-

¹⁾ Die Brechungsindices und die Dichte wurden von mir an einem nach Ipatiew's Vorschrift hergestellten Präparat bestimmt.

²⁾ J. H. Gladstone, Chem. Soc. **49**, 619 (1886). Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. **82**, 74 (1910).

³⁾ Vgl. Inaug.-Diss. Kiel 1911.

lösung von 50 g Brenzweinsäurediäthylester in 200 g absolutem Alkohol fließen. Das Natrium schmilzt alsbald zu einer großen Kugel zusammen, die man durch kräftiges Umschütteln zerteilt. Alsbald beginnt es jedoch sich mit festen weißen Krusten zu überziehen, die den Fortgang der Reaktion erheblich stören und durch häufiges Umschütteln entfernt werden müssen. Nach G. Blanc¹⁾ bestehen diese Krusten vielleicht aus dem Natriumsalz des Orthoesters.

Sobald die Reaktion träger zu werden beginnt, bringt man den Kolben in ein kochendes Salzwasserbad und setzt im Verlauf von 1—2 Stunden noch etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ Liter absoluten Alkohol zu bis zur vollständigen Auflösung des Natriums. Hierauf wird die Hauptmenge des Alkohols aus einem Ölbad von 130—135° abdestilliert, bis nur mehr geringe Mengen übergehen. Dann läßt man erkalten und setzt zu dem fast trocknen Kuchen von Natriumäthylat vorsichtig Wasser, hierzu sind ungefähr 250—300 ccm erforderlich, worauf man den Kolben am besten über Nacht stehen läßt, da die Auflösung sehr langsam vor sich geht.

Hierauf bringt man die klare Lösung in ein starkwandiges Becherglas und leitet einen kräftigen Strom Kohlensäure durch, bis möglichst alles Natrium als Carbonat abgeschieden ist, was mindestens 6 Stunden in Anspruch nimmt. Nun wird das Carbonat abgesaugt und noch wiederholt mit absolutem Alkohol, dem ein wenig Äther zugesetzt wird, ausgezogen, am besten durch Verreiben in einer großen Reibschale. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden im Vakuum bei 80° Badtemperatur eingedampft, wobei sich abermals beträchtliche Mengen Carbonat abscheiden. Diese werden von neuem mit absolutem Alkohol und wenig Äther wiederholt extrahiert, die vereinigten Filtrate im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus dem Ölbad destilliert.

¹⁾ Bull. soc. chim. 33, 882 (1905).

Das Glykol geht bei 13 mm Druck von 120—134° über; bei nochmaligem Fraktionieren zeigt die Hauptfraktion den Siedep. 124—125°. Die Ausbeute ist wechselnd, beträgt aber im Durchschnitt 10 g. Es ist eine farblose Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz und charakteristischem Geruch. Mit Wasser und Alkohol ist es leicht mischbar, in Äther schwer löslich.

0,1532 g gaben 0,3243 CO₂ und 0,1599 H₂O.

| | Ber. für C ₅ H ₁₀ O ₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 57,64 | 57,73 |
| H | 11,62 | 11,67 |

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{18^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0,9954.^1)$$

$$n_D 18^{\circ} = 1,45173; \quad n_a 18^{\circ} = 1,44925; \quad n_{\gamma} 18^{\circ} = 1,46107.$$

| | Ber. | Gef. |
|--|-------|-------|
| Molrefraktion: M _D | 28,16 | 28,20 |
| Moldispersion: M _γ - M _α | 0,665 | 0,656 |

Diacetat.

2 g Glykol werden mit 8 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprodukt hierauf unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Diacetat geht unter 17 mm Druck bei 116—117° über und stellt eine wasserklare, leicht bewegliche, angenehm senfähnlich riechende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g.

0,1377 g gaben 0,2896 CO₂ und 0,1060 H₂O.

| | Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₄ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 57,42 | 57,36 |
| H | 8,57 | 8,61 |

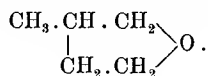
Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,0434.$$

$$n_D 20^{\circ} = 1,42717; \quad n_a 20^{\circ} = 1,42509; \quad n_{\gamma} 20^{\circ} = 1,43658.$$

| | Ber. | Gef. |
|--|------|------|
| Molrefraktion: M _D | 47,3 | 46,3 |
| Moldispersion: M _γ - M _α | 1,12 | 1,08 |

¹⁾ Vgl. Ipatiew, Journ. pr. Chem. (2) 55, 4 (1897).

β-Methyltetramethylenoxyd,

Zur Darstellung des Oxyds werden 10 g Glykol mit 30 g 60 prozentiger Schwefelsäure eine Stunde im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nun etwa $\frac{1}{10}$ dieser Masse abdestilliert. Das Destillat, das sich in zwei Schichten teilt, wird mit Kaliumcarbonat gesättigt, wobei sich das Oxyd vollständig als leichtes Öl an der Oberfläche abscheidet. Es wird abgehoben, getrocknet und über Natrium fraktioniert. Die Ausbeute beträgt 4–5 g. Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegt bei 86–87°. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm, stark ätherischem Geruch, die mit Alkohol und Äther mischbar und in Wasser reichlich löslich ist.

0,1679 g gaben 0,4278 CO₂ und 0,1766 H₂O.

| | Ber. für C ₅ H ₁₀ O | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 69,77 | 69,49 |
| H | 11,71 | 11,77 |

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{20}^{20} = 0,8643.$$

$$n_D^{20} = 1,41122; \quad n_a^{20} = 1,40905; \quad n_\gamma^{20} = 1,41979.$$

| | Ber. | Gef. |
|--|-------|-------|
| Molrefraktion: M _D | 24,70 | 24,74 |
| Moldispersion: M _γ – M _a | 0,567 | 0,577 |

Sym. Diphenyldiurethan des β-Methyltetramethylen glykols,

0,5 g reines Glykol wurden mit einer absolut ätherischen Lösung von 1,2 g Phenylisocyanat versetzt und gut verschlossen in der Kälte stehen gelassen. Zunächst scheidet sich ein wenig Diphenylharnstoff in schön ausgebildeten Krystallen ab, wovon man nach etwa 24 Stunden vorsichtig abgießt. Die auf die Hälfte eingeeengte

Lösung wird noch einige Tage sich selbst überlassen; dabei krystallisiert das Diphenyldiurethan in körnigen, farblosen Gebilden aus. Die Ausbeute beträgt 0.6 g.

Der Körper läßt sich bequem aus höher siedendem Ligroin (Siedep. 70—100°) umkrystallisieren, wobei er in schönen, glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 97° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

I. 0,1301 g gaben 0,3185 CO₂ und 0,0765 H₂O.

II. 0,1577 g „ 12,0 ccm Stickgas bei 19° u. 751 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₉ H ₂₂ O ₄ N ₂ | Gef. | |
|---|---|-------|------|
| | | I | II |
| C | 66,63 | 66,77 | — |
| H | 6,48 | 6,57 | — |
| N | 8,19 | — | 8,64 |

Tetraphenyldiurethan des β-Methyltetramethylenglykols,

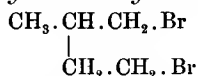
0,5 g Glykol werden mit 2,3 g Diphenylharnstoffchlorid¹⁾ und 2,1 g Pyridin 2½ Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Masse färbt sich alsbald dunkel rotbraun und erstarrt beim Erkalten. Hierauf werden die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0,9 g. Aus Ligroin vom Siedep. 70—100° krystallisiert der Körper in farblosen, verwachsenen Prismen vom Schmelzp. 102°. Er ist in Alkohol und Benzol leicht, in Äther und Petroläther schwer, in Wasser nicht löslich.

I. 0,1243 g gaben 0,3452 CO₂ und 0,0716 H₂O.

II. 0,1218 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

| | Ber. für C ₃₁ H ₃₀ O ₄ N ₂ | Gef. | |
|---|---|-------|------|
| | | I | II |
| C | 75,27 | 75,76 | — |
| H | 6,12 | 6,44 | — |
| N | 5,67 | — | 6,21 |

¹⁾ Nach H. Erdmann, Journ. prakt. Chem. 56, 8 (1897).

β-Methyltetramethylenbromid,

Je 10 g Glykol werden mit dem dreifachen Volumen rauchender (60 prozentiger) Bromwasserstoffsäure 3 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres findet man die dunkelgefärbte Flüssigkeit schon in zwei Schichten getrennt. Man übersättigt hierauf mit Pottaschelösung und äthert wiederholt aus. Nachdem der größte Teil des Äthers abgedampft ist, wird kurze Zeit mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Das Dibromid geht bei 12 mm Druck zwischen 85 und 90° über. Nach nochmaligem Trocknen wird der Siedepunkt bei 84—86° unter 11 mm Druck gefunden. Das Dibromid ist eine schwere, farblose Flüssigkeit von süßlichem, nicht unangenehmem Geruch, doch zersetzt es sich, besonders am Licht, langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Die Ausbeute beträgt 19 g.

I. 0,2639 g gaben 0,2586 CO₂ und 0,1040 H₂O.

II. 0,1766 g „ 0,2897 AgBr.

| | Ber. für | Gef. | |
|----|--|-------|-------|
| | C ₆ H ₁₀ Br ₂ | I | II |
| C | 26,09 | 26,72 | — |
| H | 4,38 | 4,41 | — |
| Br | 69,53 | — | 69,81 |

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{17^0}^{17^0} = 1,6986.$$

$$n_D 17^0 = 1,51217; \quad n_\alpha 17^0 = 1,50918; \quad n_\gamma 17^0 = 1,52722.$$

| | Ber. | Gef. |
|--|-------|-------|
| Molrefraktion: M _D | 40,87 | 40,64 |
| Moldispersion: M _γ — M _α | 1,25 | 1,19 |

Darstellung des Isoprens.*I. Methode.*

40 g Bromid und 150 g Chinolin werden zusammen erhitzt, wobei etwa 2 ccm einer leicht beweglichen Flüssigkeit überdestillieren, die stark nach Zersetzungs-

produkten des Chinolins riechen. Da das Destillat außerdem noch halogenhaltig ist, so wird nochmals über wenig Chinolin destilliert, hierauf zur Entfernung der basischen Bestandteile mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und endlich über Chlorcalcium fraktioniert. Das Isopren geht zwischen 30° und 37° über und zeigt nun den typischen Geruch.

Molekular-Refraktion und -Dispersion.

$$d_{19^0}^{19^0} = 0,678.$$

$$n_D 19^0 = 1,41271; \quad n_a 19^0 = 1,40855; \quad n_\gamma 19^0 = 1,43127.$$

| | Ber. | Gef. |
|---------------------------------|-------|-------|
| Molrefraktion: M_D | 24,33 | 25,02 |
| Moldispersion: $M_\gamma - M_a$ | 0,94 | 1,20 |
| Σ_D ¹⁾ | 35,74 | 36,82 |

$$E \Sigma_D = +1,08$$

| | Ber. | Gef. |
|---------------------|------|------|
| $\Sigma_{\gamma-a}$ | 1,39 | 1,77 |

$$E \Sigma_{\gamma-a} = +0,38 \quad (= 27,4 \text{ Proz.})$$

II. Methode.

Je 15 g Methyltetramethylen dibromid werden mit 25 g einer 33 prozentigen absolut alkoholischen Lösung von Trimethylamin 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem vorsichtigen Eindampfen im Vakuum hinterbleibt das bis-quaternäre Bromid als gelbliche, schwere, äußerst zähflüssige Masse. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Da es auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war, so wurde auf seine weitere Reinigung sowie auf eine Analyse verzichtet.

Die ganze Masse wird nun in Wasser gelöst und mit der doppelten berechneten Menge feuchten Silberoxyds versetzt. Die momentan eintretende Umsetzung kann

¹⁾ Erklärung siehe Einleitung; die Σ -Werte sind bezogen auf die Dichte $d_{4^0}^{19^0} = 0,677$.

durch häufiges, kräftiges Umschütteln vervollständigt werden. Hierauf wird vom gebildeten Bromsilber und überschüssigen Silberoxyd abfiltriert, die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, wobei die bis-quaternäre Base als dickflüssiger Sirup zurückbleibt, der mitunter durch äußerst fein verteiltes Silberoxyd oder Bromsilber bläulich grau gefärbt ist. Das Eindampfen wird unterbrochen, sobald sich die ersten Anzeichen einer Zersetzung bemerkbar machen, und jetzt nach Anbringung geeigneter Vorlagen unter Atmosphärendruck weiter erhitzt. Die Masse destilliert unter starkem Schäumen bei etwa 100° bis auf einen ganz geringen Rest über.¹⁾

Die Dämpfe werden zunächst durch einen kurzen, über das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens gezogenen Kühler größtenteils kondensiert und gelangen von hier aus in einen zweiten, nicht gekühlten Fraktionierkolben, der das Wasser und darin gelöst die Hauptmenge des Trimethylamins aufnimmt, während das flüchtige, in Wasser unlösliche Isopren erst in der nächsten, mit Kältemischung gekühlten Vorlage verdichtet wird.

Nach Beendigung der Destillation erwärmt man die erste Vorlage durch ein untergestelltes Wasserbad noch kurze Zeit auf 50° , um etwa schon hier zurückgehaltenes Isopren in die zweite Vorlage überzutreiben, und schüttelt hierauf deren Inhalt zur Entfernung des Trimethylamins mit stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure durch. Das Isopren wird hierauf wiederholt sorgfältig aus dem Wasserbad über Natrium rektifiziert, wobei der Hauptteil bei $36\text{--}37^{\circ}$ übergeht, der Rückstand siedet bei 40° . Die Ausbeute beträgt über 50 Proz.

Die unmittelbar anschließend vorgenommene optische Untersuchung ergibt folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} i_D 21^{\circ} = 51^{\circ} 10'; & n_D 21^{\circ} = 1,42267; \\ i_{\alpha} 21^{\circ} = 51^{\circ}; & n_{\alpha} 21^{\circ} = 1,41807; \end{array}$$

¹⁾ Vgl. Elberfelder Farbenfabriken D. R. P. 231806 Kl. XII.

$$i_{\gamma} 21^{\circ} = 52^{\circ} 5'; \quad n_{\gamma} 21^{\circ} = 1,44340;$$

$$d_{21^{\circ}}^{21^{\circ}} = 0,6804; \quad d_{4^{\circ}}^{21^{\circ}} = 0,6793.$$

| | Ber. | Gef. |
|---------------------------|-------|-------|
| M_D | 24,33 | 25,45 |
| $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ | 0,94 | 1,33 |
| Σ_D | 35,74 | 37,46 |

$$E \Sigma_D = + 1,72 (= 4,8 \text{ Proz.}).$$

| | Ber. | Gef. |
|----------------------------|-------|-------|
| $\Sigma_{\gamma - \alpha}$ | 1,386 | 1,958 |

$$E \Sigma_{\gamma - \alpha} = + 0,572 (= 41,3 \text{ Proz.}).$$

3. Über die Überführung der Isopentandihalogenide in Isopren.

Das für diese Versuche notwendige Trimethyläthylen wurde nach der Grignardschen Methode aus Aceton und Bromäthyl bereitet. Man erhält etwa 80 Proz. Ausbeute an Carbinol, hierbei ist nur zu beachten, daß das letztere mit Ätherdämpfen flüchtig ist, man benutzt infolgedessen zweckmäßig zur Trennung eine Kolonne. Das Carbinol geht leicht beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure ($\frac{1}{2}$ Mol.) oder Schwefelsäure in Amylen über, vom Siedep. 35° unter Atmosphärendruck. Die Ausbeute beträgt über 70 Proz.

Zur Bromierung werden 200 g Amylen im gleichen Volum Eisessig mit 450 g Brom in derselben Menge Eisessig langsam unter Kühlung versetzt, das Bromid läßt sich darauf durch Wasser abscheiden und abheben. Nach dem Trocknen siedet es konstant bei 70° unter 30 mm Druck. Man erhält etwa 430 g reines Präparat aus 620 g Rohprodukt. Für die technische Darstellung könnte man sofort das Rohprodukt zur weiteren Verarbeitung verwenden, ich zog es vor, das Bromid vorher zu destillieren, weil man nachher ein reineres Isopren erhält.

Nachdem sich durch eine zufällige Beobachtung ergeben hatte, daß durch hoch erhitzten Natronkalk unter

Umständen aus Isopentandihalogeniden sich Isopren zu bilden vermag, wurde vermitteltst eines elektrisch geheizten Röhrenofens genau ermittelt, daß die günstigste Temperatur hierfür bei 600° liegt. Später wurde dann gefunden, daß man dem Dihalogenid etwas wasserfreie Oxalsäure zusetzen muß, um die Ausbeuten an Isopren zu verbessern. Die Weiterentwicklung dieser Beobachtung führte schließlich dazu, den Natronkalk mit Kohlendioxyd abzusättigen. Man kann natürlich auch Calciumcarbonat oder ähnliche Stoffe benutzen, doch hat sich gerade in der eigentümlichen porösen Beschaffenheit des Natronkalkes eine besonders günstige Wirkung ergeben. Ein Übelstand beruht darin, daß sich beim Zusammentreffen der Halogenkörper mit dem Natronkalk allmählich große Mengen von Halogencalcium bilden, wodurch Verstopfungen des Apparates eintreten. Durch die Einrichtung des abgebildeten Apparates (Fig. 1) haben wir demselben abgeholfen.

Derselbe besteht aus einer Destillierblase von etwa 1 Liter Inhalt, aus Eisen oder Messing gefertigt, und ist mit einer gut schließenden, verschraubbaren Haube versehen. Von oben wird durch das Absiederrohr *C* vermitteltst eines geeigneten Pfropfens *e* ein weites Metallrohr *b* bis einige Zentimeter von dem Boden der Blase eingeführt und in dieses wieder ebenso ein enges gläsernes Rohr *d* gesteckt. Durch dieses läßt man mittelst eines Tropftrichters *f* das Halogenid eintropfen. In die Blase selbst wird der Natronkalk, nachdem er durch längeres Erhitzen wohl getrocknet und durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure möglichst vollständig damit abgesättigt ist, in einer Schicht auf den Boden gefüllt, darüber kommt ein rundgeschnittenes grobes Eisendrahtnetz *a* und auf dieses werden senkrecht zwei rundgebogene ebensolche Eisendrahtnetze *a*₁ und *a*₂ in einer Entfernung von etwa 6—7 mm voneinander gestellt. Die Anordnung erhellt aus der Abbildung in Fig. 2, in welcher man sie auf den Boden des Gefäßes projiziert sieht.

Um diese Drahtnetze herum wird der Natronkalk weiter eingefüllt, so daß zwischen den Drahtnetzen a_1 und a_2 eine Gasse bleibt. Sodann wird die Blase geschlossen, gut gedichtet und mit einem Zehnbrenner, welcher etwa 600° ergibt, erhitzt. Darauf läßt man das Amylendibromid nicht zu schnell eintropfen, die ab-

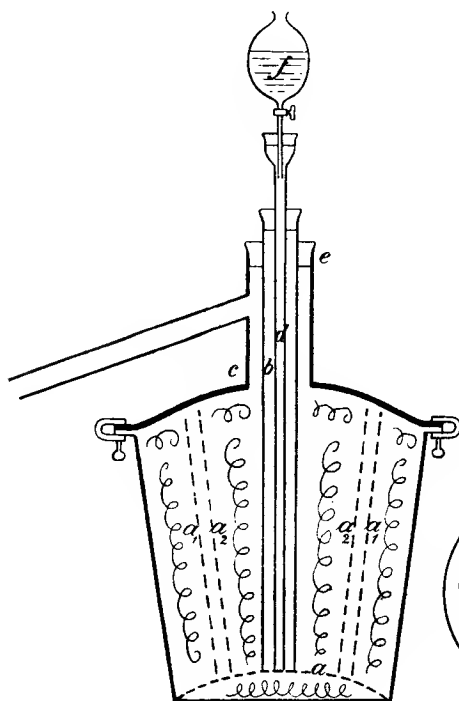


Fig. 1.

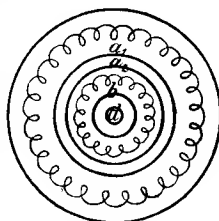


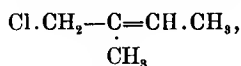
Fig. 2.

ziehenden weißen Dämpfe werden erst durch einen Schlangenkühler geleitet und in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage kondensiert. Man kann diesen Versuch natürlich in viel größeren Dimensionen ausführen, muß dann aber dafür sorgen, daß die Temperatur im Innern der Blase 600° beträgt. Man erhielt bei Anwendung von 200 g Amylenbromid und 300 g Natronkalk 36–40 g Isopren-haltigen Kohlenwasserstoff vom Siede-

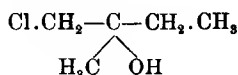
punkt 32—37°, d. h. etwa 60—75 Proz. Ausbeute. Der Brechungswinkel beträgt bei 19° 52' 40—50', Isopren Ipatiew hat bei 28° 53' 40', natürliches Isopren aus Kautschuk bei 18,5° 53' 45', reines Isopren bei 18,5° 51' 5'. Der Geruch ist sehr ähnlich wie derjenige des reinen Kohlenwasserstoffes, angenehm süßlich.

Leitet man Trimethyläthylenbromid über Natronkalk, der nicht mit Kohlendioxyd abgesättigt wurde, beläßt sonst aber die gleichen Bedingungen, so erhält man ein nicht so reines Isopren, welches wahrscheinlich Trimethyläthylen, von einem Reduktionsprozeß herrührend, enthält. Wie früher¹⁾ schon nachgewiesen werden konnte, neigen Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung leicht dazu, sich zu reduzieren.

Es ist dies aber nicht allgemein der Fall, denn wie Hr. Dr. Franck zeigen konnte, geht die Abspaltung von Halogenwasserstoff mit nicht neutralisiertem Natronkalk unter Umständen sogar besser als mit neutralisiertem. Er konnte aus dem ungesättigten Monochlorid



welches aus dem Carbinol²⁾



durch vorsichtige Behandlung mit Oxalsäure leicht gewonnen wird, beim Auftropfenlassen auf erhitzten gewöhnlichen Natronkalk ein Isopren in etwa 40 prozentiger Ausbeute gewinnen, welches ganz gute Eigenschaften besaß, so daß eine wesentliche Reduktionswirkung nicht zu beobachten war. Dieser Fall ist auch noch insofern interessant, als hier zur Bildung des Isoprens notwendig eine Umlagerung der Doppelbindung eintreten muß.

¹⁾ Harries, v. Splawa-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 695 (1909).

²⁾ Tiffeneau, Compt. rend. 1902, I, 775.

Wenn man 200 g Dibromamylen mit Chinolin in Portionen von je 50 g erhitzt, so entsteht in einer Ausbeute von 37 g ein Kohlenwasserstoff, der allenartig riecht, ganz anders als Isopren, und konstant bei 39 bis 40° siedet. Wahrscheinlich enthält dieses Produkt viel Dimethylallen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$.

Die optische Bestimmung ergab:

| | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| $i_D 17^\circ = 54^\circ 40'$ | $n_D 17^\circ = 1,40188.$ |
| $i_\alpha 17^\circ = 54^\circ 15'$ | $n_\alpha 17^\circ = 1,39864.$ |
| $i_\gamma 17^\circ = 56^\circ 45'$ | $n_\gamma 17^\circ = 1,41649.$ |

$$d \frac{17^\circ}{4^\circ} = 0,6719.$$

| | Ber. | Gef. |
|--------------------------------------|--------|-------|
| Molrefraktion: M_D | 24,327 | 24,58 |
| Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$ | 0,943 | 0,959 |

Läßt man das Amylendibromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ auf zum Schmelzen erhitztes Kaliumhydroxyd tropfen, so erhält man neben wenig Kohlenwasserstoff ein ungesättigtes Monobromid. Aus diesem ist nur schwer das zweite Molekül Bromwasserstoff abzuspalten. Wahrscheinlich besteht es aus der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBrCH}_3$.

4. Über Erythren oder Butadien.

Das Butadien ist bisher viel weniger als das Isopren untersucht worden, da es sich nur in kleinen Mengen nach präparativ nicht einfachen Methoden gewinnen ließ. Man ahnte auch nicht, welche Bedeutung für die technische Verwertung diesem Stoffe innewohnt.

Es entsteht aus dem Erythrit¹⁾ durch Erhitzen mit Ameisensäure, woher es auch den Namen „Erythren“ empfing. Am reinsten erhält man es nach dem schon erwähnten Verfahren der erschöpfenden Methylierung des N-Methylpyrrolidins von Ciamician und Magnaghi²⁾.

¹⁾ Henninger, Ann. chim. (6) 7, 216 (1886). Charon, Ann. chim. (7) 17, 234 (1899).

²⁾ a. a. O.

Interessant ist auch die Willstättersche¹⁾ Methode der erschöpfenden Methylierung von Aminocyclobutan.

Erwähnt sei noch, daß nach Berthelot²⁾ ein Gemisch von Acetylen und Äthylen, durch glühende Röhren geleitet, Butadien liefern soll.

Ich versuchte die von Caventou³⁾ entdeckte und von Thiele⁴⁾ ausgearbeitete Methode zu verbessern, die darin besteht, daß Amylalkoholdämpfe durch glühende Röhren geleitet werden, erhielt aber auch nur die von Thiele angegebenen geringen Ausbeuten an Tetrabromid, so daß ich mich nach einem anderen Verfahren umsah.

Zuerst diente mir zur Bereitung des für meine Versuche notwendigen Butadiens der ausgezeichnete, von den Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken gefundene und zum Patent angemeldete Weg, der vom Phenol ausgeht, dasselbe nach Sabatier reduziert, durch Oxydation aus dem reduzierten Produkt Adipinsäure herstellt, dieselbe in das Amid überführt, das Amid mit unterchloriger Säure ins Amin verwandelt und das letztere erschöpfend methyliert. Da alle Operationen sehr glatt gehen, ist es auch ohne besondere Vorschrift leicht, hiernach zu arbeiten. Ich stellte so etwa 30 g des reinen Kohlenwasserstoffes dar und erhielt außerdem noch ein Präparat von den Elberfelder Farbenfabriken.

Die zweite Methode lehnt sich eng an das von mir ausgearbeitete pyrogene Verfahren an, welches ich beim Isopren genau beschrieben habe.

Ausgangsmaterial ist der sekundäre Butylalkohol, welcher leicht auf zweierlei Weise erhalten werden kann.

Erstens durch Reduktion von Methyläthylketon oder zweitens durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Magnesiumbromäthyl nach Grignard.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1992 (1905).

²⁾ Ann. chim. (4) 9, 466 (1867). Norton Noyes, Am. 8, 362 (1886).

³⁾ Diese Annalen 127, 93 (1862).

⁴⁾ Diese Annalen 308, 339 (1899).

Das Arbeiten nach der bisherigen Vorschrift¹⁾ zur Reduktion des Methyläthylketons erfordert sehr lange Zeit. Man gelangt schneller zum Ziele, wenn man folgendermaßen verfährt.

500 g techn. Methyläthylketon werden im gleichen Volum Äther gelöst und über das doppelte Volum Wasser geschichtet. Hierzu werden 500 g Natrium unter stetem Umschütteln in Portionen von 5 g bei guter Kühlung eingetragen. Die Operation dauert 6 Stunden. Darauf wird die obere Schicht abgehoben und mit Kolonne fraktioniert, da der sekundäre Butylalkohol mit Ätherdämpfen flüchtig ist. Die Fraktion von 90—105° enthält den Alkohol und beträgt 366 g, also 73 Proz.

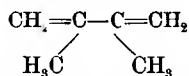
Die Wasserabspaltung aus dem sekundären Butylalkohol kann man durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Oxalsäure oder Phosphorpentoxyd bewirken. Wir benutzten letzteres, weil es gleich sehr reines Butylen ergibt. Man erhält aus 350 g Carbinol und 300 g Phosphorpentoxyd etwa 166 g Butylen. Das Butylen wird zunächst in einer durch starke Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, dann mit stark gekühltem Chloroform (1—2 Volumen) verdünnt und mit einer Lösung von Brom in wenig Chloroform so lange versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Hierauf wird sofort das Chloroform im Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Das Butylenbromid siedet bei 62° unter 12 mm Druck. Die Ausbeute beträgt etwa 200 g.

Zur Überführung des Butylendibromids in Butadien benutzt man das Natronkalkverfahren in der vorher beschriebenen Form. Bei der Flüchtigkeit dieses Kohlenwasserstoffes ist es aber nötig, die Vorlage mit Kohlen säure-Äther zu kühlen. Das Destillationsprodukt enthält nicht unerhebliche Mengen Butylen, weiter Butylenmonobromid neben anderen, nicht näher ermittelten

¹⁾ J. F. Norris und E. H. Green, Zentralbl. 1901, II, 1113.

Stoffen. Vom ungesättigten Bromid kann man schon bei der Operation selbst leicht trennen, wenn man zwei Vorlagen hintereinander schaltet, die erste nur mit Eiswasser, die zweite mit Kohlensäure-Äther kühlt. In der ersten verbleibt dann das Monobromid. Es empfiehlt sich nicht. Rohbutadien direkt zur Überführung in den Kautschuk zu verwenden. Zweckmäßig stellt man erst das zur Reinigung von Thiele¹⁾ empfohlene Butadien-tetrabromid dar. Es wurde gefunden, daß man die günstigsten Ausbeuten an Tetrabromid erhält, wenn man das Rohbutadien in 2 Volumen stark gekühlten Chloroforms aufnimmt und hierzu unter starker Kühlung mit Eis-Kochsalz Brom, in wenig Chloroform gelöst, zutropfen läßt, bis auch nach längerer Zeit die rote Farbe des Broms stehen bleibt. Bei zu starker Kühlung bildet sich viel Butadiendibromid, wie Thiele schon hervorhob. Man gewinnt so aus 200 g Butylendibromid bis 38 g oder 22 Proz. reines Tetrabromid, dasselbe kann dann nach Thiele bequem reduziert werden. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Öl, welches zum größten Teil aus Butylendibromid besteht. Das beschriebene Verfahren kommt wohl technisch kaum in Betracht, im Laboratorium gestattet es aber leicht das Butadien in größeren Quantitäten zu bereiten und ist hier der technisch ungleich wertvolleren Darstellungsmethode der Elberfelder Farbenfabriken vorzuziehen.

5. Über β,γ -Dimethylbutadien,



Das Dimethylbutadien ist schon von mehreren Forschern untersucht worden. Es wurde von Couturier²⁾

¹⁾ Armstrong Miller, Soc. 49, 80 (1886); diese Annalen 308, 339 (1899).

²⁾ Bull. soc. chim. (3) 33, 454 (1880); Ann. chim. (6) 26, 485 (1892). Mariuza, Journ. russ. chem. Ges. 21, 435 (1889).

durch Erhitzen von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure und von Kondakow¹⁾ aus dem Dichlorid des Pinakons durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschlußrohr auf 150° erhalten. Hierbei beobachtete letzterer schon, daß sich ein kautschukartiges Nebenprodukt, wahrscheinlich durch Polymerisation des Dimethylbutadiens, bildet. Das Dichlorid gewann er durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in stark gekühltes Pinakon.

Ich benutzte als Ausgangsmaterial ebenfalls das Pinakon, welches man jetzt nach der schönen, von Holleman²⁾ ausgearbeiteten Methode sehr leicht in jeder Quantität aus Aceton und Magnesium-Amalgam erhalten kann.

Schwieriger gestaltet sich die Abspaltung des Wassers aus dem Pinakon, da sich dieses so außerordentlich leicht in Pinakolin umlagert. Auch die Methode von Kondakow ergab nur unbefriedigende Ausbeuten an Dimethylbutadien.

Schließlich wurde gefunden, daß, wenn man in eine Auflösung von wasserfreiem Pinakon in der doppelten Menge Chloroform unter starker Kühlung scharf getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet, sich nach einstündigem Stehen eine weiße Krystallmasse fast quantitativ ausscheidet. Diese muß dann schnell abgesaugt, mit Äther gut gewaschen und sofort in den Exsiccator gebracht werden, da sie an der Luft zerfließt oder sich auch verflüchtigt. Sie zersetzt sich gegen 55°. Schon beim Trocknen gibt der Körper Chlorwasserstoff ab und es bleibt schließlich Pinakon zurück. Es liegt anscheinend ein Monohydrochlorid des Pinakons der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{COH}.\text{COH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ vor, worauf die Analysen annähernd stimmen.

Wenn man dieses Chlorhydrat in dem beim Isopren in Kapitel 4 beschriebenen Apparat über mit Kohlensäure

¹⁾ Journ. prakt. Chemie **62**, 169 (1900).

²⁾ Rec. des Pays-Bas **25**, 206 (1906); Zentralbl. **1906**, II, 748.

gesättigten Natronkalk destilliert, so erhält man hinreichende Mengen von Dimethylbutadien. Pinakon allein über Natronkalk geleitet zeigte keine Veränderung. Der Siedepunkt des über Natrium destillierten Präparates liegt bei 71°.

Kondakow gab folgende Konstanten an:

$$n_D = 1,43751; \quad d_{\frac{20^\circ}{20^\circ}} = 0,7272.$$

| | Ber. | Gef. |
|---------------|-------|-------|
| Molrefraktion | 28,93 | 29,65 |

Ich habe gefunden¹⁾:

$$d_{\frac{16,5^\circ}{4^\circ}} = 0,7304.$$

$$n_D 16,5^\circ = 1,44321; \quad n_\alpha 16,5^\circ = 1,43870; \quad n_\gamma 16,5^\circ = 1,46303.$$

| | Ber. | Gef. |
|--------------------------------------|-------|-------|
| Molrefraktion: M_D | 28,93 | 29,80 |
| Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$ | 1,054 | 1,41 |

Ich habe diese Untersuchung nicht fortgesetzt, da ich größere Quantitäten des Dimethylbutadiens durch die Liberalität der Elberfelder Farbenfabriken erhielt, die nach einem von Dr. Meisenburg und Dr. Delbrück patentierten Verfahren — Überleiten des Pinakons über erhitztes Kaliumbisulfat — das Dimethylbutadien²⁾ äußerst wohlfeil herzustellen in der Lage sind und die Aufgabe sowohl in technischer wie in wissenschaftlicher Beziehung vollkommen gelöst haben.

II. Über einige künstliche Kautschukarten.

Geschichtliches.

Es war ein kühner Gedanke von Bouchardat³⁾, das Isopren, welches bei der trocknen Destillation des Kautschuks nur in ganz kleinen Mengen entsteht, mit diesem trotzdem in direkte Beziehungen zu bringen.

¹⁾ Vgl. Auwers und Eisenlohr, a. a. O.

²⁾ Vgl. auch das D.R.P. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik 57466, IV, 12.

³⁾ a. a. O.

Auch die Tatsache, daß er die Masse, welche sich bei der Polymerisation des Isoprens bildet, als Kautschuk bezeichnete, obgleich ihm noch fast alle Mittel fehlten, dies experimentell zu beweisen, halte ich für beachtenswert. Seine Versuche, wie diejenigen von Tilden, sind aber äußerst unvollkommen geblieben. Tilden¹⁾ macht in einem an „The India Rubber Journal“ gerichteten Schreiben 1908 einige Mitteilungen, die den damaligen Stand der Angelegenheit so genau charakterisieren, daß es sich lohnt sie hier wiederzugeben, damit auch der Fortschritt in den jetzigen Untersuchungen klar gekennzeichnet werde.

Tilden schreibt: „Die Umwandlung des Isoprens in Kautschuk kann meinen Beobachtungen zufolge sich unter zwei Bedingungen vollziehen:

1. Wenn Isopren mit starker wäßriger Chlorwasserstoffsäure oder feuchtem Salzsäuregas in Berührung kommt, und 2. durch freiwillige Polymerisation.

Im ersten Falle bildet sich nur wenig Kautschuk, da dieser als Nebenprodukt bei der Bildung von Isoprenhydrochloriden (Flüssigkeiten) auftritt. Im zweiten Falle dauert die Umsetzung mehrere Jahre. Ich habe eine große Anzahl Versuche angestellt, um den Prozeß zu beschleunigen, fand aber, daß die Einwirkung von starken Agenzien (usw.) oder auch anderen weniger starken Stoffen nur zur Gewinnung eines klebrigen „Colophen“ führte — so daß ich nach mehr als 2 Jahre lang dauernden Versuchen den Gegenstand als aussichtslos allerdings widerwillig verlassen mußte.“ Nach einigen Bemerkungen über die technische Ausführbarkeit des Terpentinölverfahrens zur Darstellung von Isopren äußerte er sich zum Schluß: „Könnte Isopren billig aus anderen Ausgangsstoffen hergestellt werden, so dürfte die Ausnutzung des Salzsäureverfahrens sich vielleicht ermöglichen lassen, obgleich ich auch darin Zweifel setze.“

¹⁾ Vgl. Gummizeitung **23**, 151 (1908—1909).

Ich habe in dem zitierten Vortrag über Versuche berichtet, die die Polymerisation des Isoprens aus Kautschuk mit Chlorwasserstoffsäure zum Ziele hatten, bei denen es aber nicht gelang, die von Bouchardat und Tilden zufällig ermittelten Bedingungen wieder zu erhalten. Da auch von anderen dieselben Erfahrungen wie von mir gemacht worden sind, so kann nicht behauptet werden, daß hier eine fertige Methode zur Darstellung von künstlichem Kautschuk vorliegt. Selbst die Autopolymerisation konnte bei sorgfältig destillierten Isoprenfraktionen auch nach langem Stehen nicht realisiert werden.

Im vorigen Jahre (1910) hat dann Pickles¹⁾ mit meinen Methoden nachgewiesen, daß sich bei einem Präparat von Isopren, welches 3 Jahre aufbewahrt worden war, wirklich kleine Mengen von Kautschuk durch spontane Polymerisation gebildet hatten.

Im Sommer 1909 haben die Elberfelder Farbfabriken das von ihrem Chemiker Dr. Fritz Hofmann erfundene Verfahren zum Patent angemeldet, welches darauf beruht, daß Isopren oder seine Homologen im geschlossenen Gefäß längere oder kürzere Zeit, je nach der Temperatur, erhitzt werden. Diese einfache Lösung des Problems, die an das bekannte „Ei des Columbus“ erinnert, ist wirklich überraschend.

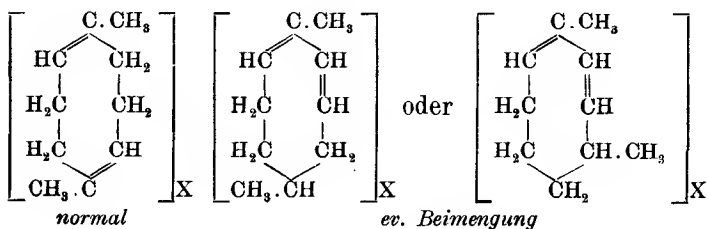
Daß das aus Isopren gebildete Produkt in chemischer Beziehung dem natürlichen Kautschuk sehr ähnlich ist, stellte ich im Herbst desselben Jahres fest, und da die Elberfelder Chemiker ihr Verfahren zur Überführung von Isopren in Kautschuk damals durch die Patentliteratur noch nicht bekannt gemacht hatten, setzte ich meine Arbeiten auf demselben Gebiete fort und fand um Weihnachten ein Verfahren, um regelmäßig Kautschuk zu gewinnen, indem ich Isopren bei etwa 100° im Einschlußrohr mit Eisessig längere Zeit erhitzte. Ich publizierte dann im März 1910 durch meinen Vortrag in Wien *die erste Me-*

¹⁾ Trans. Soc. 97, 1085 (1910).

thode zur Bereitung von künstlichem Kautschuk. Damals war mir aber bereits bekannt, daß man auch ohne irgend einen Zusatz die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe in Kautschukarten überführen kann, ich habe indessen diese Eigenschaft aus Rücksicht auf die Elberfelder Farbenfabriken nicht mit angegeben. Die Ergebnisse einer Untersuchung, die sich mit demselben Gegenstand beschäftigt, hat Lebedew¹⁾ Ende Sommer 1910 publiziert. Er hat sich besonders auch mit der Konstitution der hierbei entstehenden Nebenprodukte befaßt.

Die Elberfelder Farbenfabriken haben in ihren Patentanmeldungen gezeigt, daß sich Isopren und seine Homologen auch in Lösungsmitteln durch die Wärme polymerisieren lassen. Hiernach läge es nahe anzunehmen, daß bei meinem Verfahren der Eisessig nicht die Rolle des Koagulators, die ich ihm früher zuschrieb²⁾, sondern nur diejenige eines Lösungsmittels spielt.

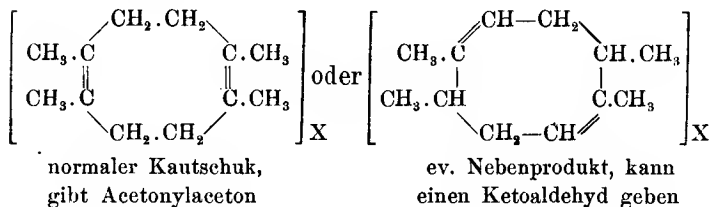
Es hat sich ergeben, daß bei dem Autopolymerisationsverfahren eine kleine Menge eines anderen Kautschuks nebenbei entsteht, denn man beobachtet noch andere Spaltungsprodukte bei der Zerlegung des Ozonids, als sie beim natürlichen sich bilden. Unter diesen wurde ein Produkt festgestellt, welches ich für Methylglyoxal ansprechen möchte. Wenn diese Beobachtung richtig ist, müßte man sie auf das Vorhandensein eines Isomeren zurückführen, der die Doppelbindungen in einer anderen Stellung als der normalen besitzt.



¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 42, 949 (1910).

²⁾ Siehe Wiener Vortrag a. a. O.

Beim Dimethylbutadien ist diese Bildung von Isomeren dentlicher nachzuweisen. Man erhält zwei Ozonide und bei der Spaltung derselben neben Acetonylaceton andere stark reduzierende Produkte, folglich dürfte außer dem normalen Kautschuk noch ein anderer beigemischt sein, für den man verschiedene Formeln aufstellen könnte.



Daß bei der Polymerisierung der Butadiene leicht eine Erscheinung auftritt, die man im Sinne der Isomerisierung — vorausgesetzt natürlich, daß die Molekulargröße dieselbe ist — deuten kann, geht aus einer Beobachtung hervor, welche ich Ende des Jahres 1910 gemacht habe. Sie besteht darin, daß diese Kohlenwasserstoffe polymerisiert werden, wenn man sie mit Natriumdraht im geschlossenen Gefäß behandelt. Das Butadien geht schon bei Zimmertemperatur nach mehreren Stunden, das Isopren je nach Reinheit bei etwa 60° nach 50 bis 100 Stunden fast quantitativ ohne wesentliche Bildung von dimeren Terpenen in kautschukartige Stoffe über, das Natrium bleibt dabei zum großen Teil unverändert. Die Entstehung dieser überraschenden Entdeckung ergibt sich aus dem experimentellen Teil.

Von den Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken war zwar auch schon beobachtet worden, daß die Butadiene durch Natrium verändert werden, doch hatte man diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Das Merkwürdige ist nämlich, daß die nach dem Natriumverfahren sich bildenden Kautschukarten nicht identisch mit den anderen bisher besprochenen sind. Allerdings hätte man sie nach ihren äußeren Eigenschaften

getrost für identisch mit den anderen halten können, wenn man nicht in der Ozonmethode ein Mittel besäße, sie ganz scharf zu unterscheiden. Da sie viel schwerer als die anderen Arten Ozon addieren, so nehme ich das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen darin an. Es ist aber bisher trotz mancherlei Bemühungen nicht gelungen, die Natur der Spaltungsprodukte, die ganz anderer Art als bei den normalen ist, festzustellen. Ich verspreche mir von der Aufklärung für die allgemeinen Konstitutionsverhältnisse der Kautschukarten mancherlei Ausblicke.

Wir haben also jetzt zwei Reihen von Kautschuken: erstens die durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäure entstehenden und zweitens die durch die katalytische Wirkung der Alkalimetalle, insbesondere des Natriums sich bildenden Produkte. Ich nenne die einen „normale“ die anderen „Natrium“-Kautschuke.

Es sei darauf hingewiesen, daß *der Nachweis und der Vergleich der künstlichen und natürlichen Kautschukarten sehr schwierig ist*. Es stehen uns, da die Körper selbst Kolloide sind, nur zweierlei Derivate zur näheren Charakterisierung zur Verfügung, die Nitrosite und die Bromide, beide sind amorph und lassen sich schwer oder gar nicht reinigen, genau definierte Schmelzpunkte findet man bei ihnen nicht.

Die sicherste Methode bleibt die Ozonisierung und Zersetzung der Ozonide, weil man dann einfachere Körper erhält, die häufig schön krystallisierte Phenylhydrazone oder ähnliche Verbindungen liefern. Außerdem gewinnt man hiermit gleich Anhaltspunkte über den mutmaßlichen Bau des Moleküls.

Experimenteller Teil.

I. Reihe. Die normalen Verbindungen.

Normaler Isoprenkautschuk ($C_{10}H_{16}$).

Verfahren mit Eisessig. Das Isopren wird mit dem gleichen Volum Eisessig vermischt und etwa 8 Tage im Rohr bei etwa 100° im Wasserbade erhitzt. Aus der farblosen Lösung scheidet sich ein Öl ab, welches abgehoben, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator nach kürzerer oder längerer Zeit fest und dehnbar wird. Die Ausbeute ist wechselnd, ohne daß sich die Gründe hierfür feststellen ließen.¹⁾ Es ist ganz gleich, ob man 2 Tropfen oder anderthalb Volumen Eisessig auf 20 ccm Isopren anwendet. Auch Veränderung der Temperatur von $95-120^{\circ}$ ändert wenig an derselben. Selbst bei Zusatz von 2 Tropfen Eisessig bleibt die Flüssigkeit nach Wochen stark sauer. In diesem Fall scheidet sich der Kautschuk nicht ab, sondern muß zuerst durch Destillation unter gewöhnlichem Druck von dem ihn in Lösung haltenden unveränderten Isopren und darauf im Vakuum von den dimeren Polymerisationsprodukten befreit werden. Hierzu wird der Röhreninhalt in einen Siedekolben gebracht, zuerst bei gewöhnlichem Druck das Isopren abdestilliert, später im Ölbad unter 10 mm Druck bis etwa 105° so lange erhitzt, bis kein öliges Destillat mehr übergeht. Den zähen, bisweilen auch recht klebrigen Rückstand löst man in Äther und fällt nachher mit Alkohol. Es bildet sich ein weißer, beim Trocknen durchsichtiger, fast farbloser Körper, der sehr ähnliche Eigenschaften wie der umgefällte natürliche Kautschuk besitzt. Wird die Temperatur bei der Bildung höher als 110° gehalten, so behält er eine bräunliche Farbe. Anfänglich wird er von Äther und Benzol, Chloroform usw. leicht aufgenommen, bei längerem Stehen wird

¹⁾ Ich habe hier und im folgenden keine Angaben über die Ausbeuten gemacht, behalte mir aber ausdrücklich vor, später darüber eingehende Mitteilungen zu publizieren.

er schwerer und zuletzt fast ganz unlöslich, wobei er in Berührung mit dem Lösungsmittel zu einer gelatinösen Masse aufquillt.

Ich habe früher mitgeteilt¹⁾, daß der natürliche, durch mehrfaches Umfällen gereinigte Kautschuk anscheinend in drei Modifikationen auftritt. Die eine, die „c“-Form ist ölig und bildet sich unter dem Einfluß der Wärme in Lösung, die andere, die „a“-Form, wird durch den gewöhnlichen festen Kautschuk repräsentiert, die dritte, die „b“-Form, endlich ist ganz unlöslich. Alle drei sind ineinander überzuführen, „c“ in „a“ durch längeres Aufbewahren, „a“ in „c“ durch längeres Erwärmen in Lösung schon bei Sommertemperatur, „a“ in „b“ ebenfalls durch längeres Aufbewahren und „b“ in „a“ bzw. „c“ durch Kochen mit Essigsäure oder Essiganhydrid, wobei „b“ wieder wenigstens zum Teil ätherlöslich wird. Ich glaube, daß der letztere Prozeß lediglich durch die Wirkung der Wärme verursacht wird und der Behandlung des Kautschuks in der erwärmten Presse, wie es in den Fabriken gehandhabt wird, zu vergleichen ist.

Ähnliche Modifikationen sind auch beim künstlichen Kautschuk zu beobachten. Je reiner er ist, desto leichter geht er in die unlösliche Form „b“ über. Die oben erwähnte Rückumwandlung ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

Die besten Ausbeuten gibt reines Isopren, natürliches Isopren aus destilliertem Kautschuk liefert weniger, das Produkt besitzt auch nicht so gute Eigenschaften und bleibt oft lange Zeit ölig oder klebrig.

Dieselben Erfahrungen macht man mit dem Elberfelder Verfahren der Autopolymerisation des Isoprens durch die Wärme. Hierzu wurden je 10 ccm in eingeschmolzenen Röhren erhitzt, je nach der Höhe der Temperatur braucht man längere oder kürzere Zeit, bis der Röhreninhalt dickflüssig wird, bei 100 bis 110°

¹⁾ Vortrag Wien a. a. O.

8—10, bei 95° 10—14 Tage. Nach dieser Zeit wird der Röhreninhalt in einen Fraktionierkolben gebracht, zunächst das unveränderte Isopren abdestilliert, darauf im Vakuum unter 10 mm Druck im bis auf 105° erhitzten Ölbad das Terpen möglichst vollständig herausgetrieben. Auch hier verschieben sich die Ausbeuteverhältnisse, je nachdem bei 95° oder über 100° polymerisiert wird. Unter 100° tritt die Bildung der Dimeren zurück.

Der Kautschuk — sowohl nach dem Eisessig- wie dem Autopolymerisationsverfahren bereitet — muß beim Trocknen unter einer Kohlendioxydatmosphäre aufbewahrt und vor Licht geschützt werden, da er durch den Sauerstoff der Luft leicht, ähnlich wie das gereinigte natürliche Produkt, angegriffen, mitunter schon nach ganz kurzer Zeit bröcklich wird und die elastischen Eigenschaften verliert. Die bei höherer Temperatur über 100° polymerisierten Sorten erleiden aber diese Umwandlung viel leichter als die bei niederen Temperaturen bereiteten, die bedeutend beständiger sind.

Elementaranalyse.

Es schien mir von Wichtigkeit, die Zusammensetzung des künstlichen Kautschuks durch Elementaranalyse zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurden 7 g des nach dem Elberfelder Verfahren bereiteten trocknen Produktes, welches mehrere Wochen gestanden hatte, ohne daß der Zutritt von Luft völlig ausgeschlossen war, mit 400 ccm Benzol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, der größte Teil löste sich langsam auf, der Rest wurde abfiltriert. Der aus der Lösung durch Alkohol ausgefällte Kautschuk wurde im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0,1248 g gaben 0,4296 CO₂ und 0,1430 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 88,2 | 86,92 |
| H | 11,7 | 11,87 |

Es besteht also eine Differenz von 1,21 Proz. Bei natürlichem Kautschuk erhält man aber nach einmaligem Umfällen selten so gnt stimmende Werte. Der in der Kälte nicht gelöste Rückstand wurde nunmehr während zweier Tage am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mit Benzol gekocht. Wie die Untersuchung des abgegossenen Benzols ergab, war sehr wenig Kautschuk davon aufgenommen worden. Der sehr aufgequollene Rückstand konnte trotz aller Bemühungen nicht in Lösung gebracht werden. Er wurde deshalb vom Benzol durch Abpressen möglichst befreit, ebenfalls getrocknet und analysiert. Er betrug 0,35 g.

0,1277 g gaben 0,3883 CO_2 und 0,1273 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | Gef. |
|---|---------------------------------------|-------|
| C | 88,2 | 82,93 |
| H | 11,7 | 11,15 |

Aus diesem Befunde ergibt sich, daß in dem Un-
gelösten wahrscheinlich ein Autoxydationsprodukt ent-
halten ist, denn die Differenz beträgt bereits 5,92 Proz.

Immerhin zeigte es sich bei der weiteren Unter-
suchung, daß dieses Autoxydationsprodukt noch voll-
kommen die Eigenschaften des Kautschuks besaß. Es
ergab das bei etwa $157-160^\circ$ sich zersetzende Nitrosit
und das Tetrabromid.

0,11 g, in 4—5 cem Chloroform suspendiert, bis zur Sättigung
mit Salpetrigsäuregas behandelt, ergeben 0,240 g Nitrosit, während
sich für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$ 0,233 g berechnet.

0,11 g, in 25 cem Chloroform suspendiert, dazu 25 cem einer
Lösung von 1000 g Tetrachlorkohlenstoff, 6 cem Br, 1 g J gefügt,
nach sechsständigem Stehen mit 25 cem Äther gefällt, der Nieder-
schlag mit Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, geben
0,301 g Tetrabromid, während sich für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$ 0,369 berechnet.

Es lag der Gedanke nahe, daß der Sauerstoff nicht
nur beim längeren Stehen der Kautschukprobe an der
Luft, sondern bereits bei meinem Polymerisationsversuch,
sei es aus dem Isopren selber, sei es aus der im Rohre
sich befindlichen Luft, aufgenommen worden war. Diese
Vermutung gab zu dem folgenden Versuch Anlaß, bei

welchem ich während der Polymerisation möglichst jeden Zutritt von Sauerstoff ausschloß. Zunächst wurde das Isopren am Rückflußkühler über Natriumdraht längere Zeit gekocht und schließlich in einer Kohlendioxydatmosphäre in das Eisschlußrohr eingeleitet und zugeschmolzen. Dann wurde acht Tage und acht Nächte auf 105° erhitzt und der entstehende dickflüssige Inhalt, wie früher geschildert, zur Isolierung des Kautschuks weiter behandelt. Das Rohprodukt war vollkommen löslich in Äther und wurde nach einmaligem Umfällen über Kaliumhydrat im Vakuum unter Lichtabschluß getrocknet.

I. 0,1233 g gaben 0,3982 CO₂ und 0,1240 H₂O.

II. 0,1144 g „ 0,3693 CO₂ „ 0,1167 H₂O.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|---------------------------------|-------|-------|
| | C ₁₀ H ₁₈ | I | II |
| C | 88,2 | 88,08 | 88,04 |
| H | 11,7 | 11,25 | 11,41 |

Man sieht, daß diese Behandlung zu einem fast chemisch reinen Produkt geführt hat.

Durch diese Versuche bin ich zu der Vermutung gekommen, daß die sogenannte unlösliche Modifikation „b“ keine besondere Form des Kautschuks ist, sondern dadurch entsteht, daß er allmählich einen feinen Überzug von Autoxydationsprodukten erhält, die von den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden und deshalb das Eindringen derselben in die Masse verhindern.

Allerdings steht dieser Anschauung z. B. die Erfahrung gegenüber, daß der Kautschuk manchenmal noch teilweise löslich bleibt, das andere Mal vollständig unlöslich wird.

Vulkanisationsprobe.

Es ist also vorhin ein Einfluß der Temperatur bei dem Polymerisationsvorgang auf die Güte der entstehenden Kautschuke konstatiert worden, denn die leichte Autoxydierbarkeit der über 100° sich bildenden Arten ist kein Vorteil für die Praxis. Viel sicherer und

schneller gelingt der Nachweis, ob ein Kautschuk brauchbar ist, mit Hilfe der Vulkanisationsprobe.

Daß der künstliche Isoprenkautschuk sich vulkanisieren läßt, wurde schon von Tilden beobachtet, und in der Industrie hat man sehr bald begonnen, diese Methode zur Prüfung seiner technischen Brauchbarkeit anzuwenden. Ich kam erst verhältnismäßig spät dazu, als ich sah, daß ich allein auf rein chemischem Wege die außerordentlich feinen Unterschiede der künstlichen Sorten, welche durch ihre Entstehung bei verschiedenen Temperaturen bedingt sind, nicht genügend feststellen konnte. Die Elberfelder Farbenfabriken hatten dann die große Liebenswürdigkeit, meinen Assistenten, Hrn. Dr. v. Splawa-Neyman, in die Geheimnisse der Vulkanisation einzuweißen, wofür ich ihnen, bzw. Hrn. Dr. Fritz Hofmann, auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

Man unterscheidet hierbei zwei Methoden: Die Kalt- und die Heißvulkanisation; nur die erstere kommt für Untersuchungen in kleinem Maßstabe in Betracht, zur letzteren gehören große kostspielige Apparate und auch größere Proben Kautschuk, wie wir sie in unseren Verhältnissen für gewöhnlich nicht zur Verfügung haben und auch nicht brauchen. Die Kaltvulkanisation kann mit einigen Gramm ausgeführt werden. Es gehört dazu eine Lösung von $2\frac{1}{2}$ g Schwefelchlorür in 100 g Schwefelkohlenstoff und eine konz. Lösung des zu untersuchenden Kolloids in Chloroform oder einem ähnlichen Lösungsmittel. Wir nahmen bei unseren Bestimmungen ein kleines Reagensglas, tauchten dies in die Kautschuklösung bis zur Hälfte, ließen darauf das Lösungsmittel verdunsten, tauchten wieder ein und wiederholten diese Prozedur 3—5 mal, bis eine dünne Haut auf der äußeren Seite des Reagensglases sichtbar blieb. Dann stellt man das Rohr etwa eine halbe bis eine Minute lang in die Vulkanisierflüssigkeit, wäscht den Überschuß davon schnell mit Äther, trocknet gut und reibt mit Talkum ein. Es gelingt darauf die Haut leicht ab-

zuziehen, sie wird dann noch von innen mit Talkum eingerieben und zuletzt zur Probe auf ihre Dehnbarkeit und Festigkeit über einen Finger gezogen. Hier haben wir nun sehr interessante Befunde gemacht. Es hat sich ergeben, daß vielleicht die besten Sorten gewonnen werden, wenn man Isopren bei möglichst niedriger Temperatur ohne alle Zusätze nach dem Elberfelder Verfahren polymerisiert. Es zeigt sich aber auch, daß man sehr auf die Dauer der Vulkanisation achten muß, bei manchen Arten ist eine halbe Minute zu kurz und eine Minute Eintauchen zu lang. Dies sind aber Beobachtungen, die schon lange vorher in der Kautschukindustrie bei den natürlichen Produkten gemacht wurden. Zum Vergleich haben wir nach derselben Methode den besten natürlichen Kautschuk (Para) vulkanisiert und große Ähnlichkeit gefunden. Der mehrfach umgefällte natürliche Kautschuk wird auch nach der Vulkanisation leicht spröde und ist praktisch nicht mehr brauchbar.

Unter demselben Gesichtspunkte haben wir auch die anderen später beschriebenen Kautschuksorten geprüft.

Derivate des Isoprenkautschuks.

Tetrabromid.

Das älteste bekannte Derivat des natürlichen Kautschuks ist wohl das Tetrabromid, welches schon von Gladstone und Hilbert¹⁾ aufgefunden wurde. Seine Formel wurde von ihnen zu $C_{10}H_{16}Br_4$ aufgestellt. Neuerdings ist das Tetrabromid von Budde²⁾ zur quantitativen Bestimmung der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk herangezogen worden.

Von mir und Rimpel³⁾ ist später gezeigt worden, daß bei der Einwirkung von Bromlösung auf dreimal umgefällten Parakautschuk reichlich Bromwasserstoff entwickelt wird, woraus wir folgerten, daß ein Teil des

¹⁾ Trans. chem. soc. 53, 679 (1888).

²⁾ Pharm. Ztg. 50, H. 32 (1905).

³⁾ Gummizeitung 23 Nr. 43 (1909).

Kautschuks in ein anderes Bromid umgewandelt werden müsse. Die Analyse des abgeschiedenen Tetrabromids ergab allerdings damals mit den von der Theorie geforderten Werten Übereinstimmung. Die Ausbente an Bromid lieferte aber ein Minus zu ungunsten des angewandten Reinkautschuks. Neuerdings sind noch andere gewichtige Bedenken von Spence¹⁾ und Hinrichsen²⁾ gegen die jetzige Ausführungsform der sogenannten „Tetrabromidmethode“ vorgebracht worden. Ich möchte aber an dieser Stelle keinerlei Kritik der auf dem „Tetrabromid“ begründeten analytischen Methode ausüben. So viel sei nur bemerkt, daß ich bei der Darstellung dieses Derivats aus dem künstlichen Isoprenkautschuk Gelegenheit genommen habe, Vergleiche mit den aus natürlichen Arten gewonnenen Produkten anzustellen. Hier habe ich ganz in Übereinstimmung mit Spence und Hinrichsen konstatiert, daß es sehr schwierig ist, Präparate zu erhalten, welche genau auf die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ stimmende Werte bei der Analyse liefern. Je reiner der Kautschuk, und zwar sowohl der natürliche wie der künstliche, desto lebhafter entwickelt er beim Stehen mit der Buddeschen Bromlösung Bromwasserstoff.

Die Zusammensetzung des isolierten Tetrabromids schwankt ständig. Ich erhielt nach Carius 60,75, 55,92, 65,38, 61,70 und 66,42 Proz. bei künstlichem, 55,98 und 68,16 Proz. bei natürlichem³⁾, während sich 70,14 Proz. Brom für die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ berechnen. Zur Reinigung waren die Tetrabromide mehrfach mit Schwefelkohlenstoff und Petroläther umgefällt.

Ein genauer Vergleich des künstlichen und natürlichen gereinigten Kautschuks (Para) ergab folgendes. Nach dem Übergießen der Proben mit der Bromierungs-

¹⁾ D. Spence, J. C. Galletly u. J. H. Scott, Gummizeitung 25 Nr. 22 (1911).

²⁾ Hinrichsen u. Kindscher, Chem.-Ztg. 1911, 37.

³⁾ Hierzu wurde dasselbe Kautschukmuster ganz unter denselben Bedingungen bromiert.

flüssigkeit beginnen beide Bromwasserstoff zu entwickeln, der künstliche etwas stärker. Nachdem das Bromid nach sechsstündigem Stehen mit 50 ccm Alkohol gefällt, filtriert und mit einem Gemisch von 2 Tln. Chloroform und 1 Tl. Alkohol gewaschen ist, löst sich dasjenige aus künstlichem Kautschuk glatt in wenig Schwefelkohlenstoff auf, während das aus natürlichem nicht vollständig in Lösung geht, es bleiben hier dick aufgequollene Teilchen zurück, die der unlöslichen Kautschukmodifikation „c“ gleichen, und ein Filtrieren nur bei Anwendung von Glaswolle möglich machen. Läßt man die Schwefelkohlenstofflösungen der beiden Bromide in Alkohol oder Petroläther tropfen, so scheidet sich das vom künstlichen abstammende Produkt in Form eines feinen weißen Pulvers aus, das andere dagegen in zusammenhängenden Klumpen, die auch beim Trocknen nicht eine so feine Verteilung wie beim künstlichen erreichen. Das Tetra-bromid zeigt keinen scharfen Zersetzungspunkt beim Erhitzen, es verfärbt sich ganz langsam, um sich gewöhnlich bei 140—150° vollständig zu zersetzen. Auch aus diesem Grunde ist es für den Nachweis des Kautschuks nicht zu empfehlen.

Vergleich des Verhaltens der Bromide beim Erhitzen.

| <i>Bromid aus natürlichem Kautschuk.</i> | <i>Bromid aus künstlichem Kautschuk.</i> |
|--|--|
| Bei 125° schwache Färbung | Etwas stärkere Färbung |
| „ 140° stärkere „ | wird dunkel |
| „ 145—150° schwarz | schwarz |
| unter Abspaltung von HBr | unter Abspaltung von HBr. |

Nitrosit.¹⁾

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure von spez. Gew. 1,3, bilden sich bei den natürlichen Kautschukarten in der

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2991 (1901); **35**, 3256, 4429 (1902); **36**, 1937 (1903); **38**, 87 (1905).

Kälte zwei Produkte. Filtriert man den aus der benzolischen Lösung bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit abgeschiedenen amorphen gelben Körper nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden ab, so ist er ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln und besitzt nach der Analyse nur annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Läßt man aber den Niederschlag in der Flüssigkeit längere Zeit mit einem Überschuß an salpetriger Säure stehen, so wird er nunmehr von Essigester oder Aceton spielend aufgenommen. Nach dreimaligem Umfällen aus Essigester-Äther kommt ihm nach der Analyse und Molekularbestimmung die Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ zu. Letztere Verbindung, das sogenannte Nitrosit „c“, habe ich zum Nachweis kautschukartiger Stoffe öfter benutzt, weil sie einen bestimmten Zersetzungspunkt von $158\text{—}162^\circ$ aufweist. Allerdings ist dieser Zersetzungspunkt nur bei sorgfältig gereinigten natürlichen Kautschukarten zu erhalten. Gewöhnlich beobachtet man Zersetzungspunkte, die zwischen 140 und 150° liegen. Da sich das Rohnitrosit quantitativ bildet, habe ich auf seiner Abscheidung ein analytisches Verfahren zur Bestimmung des Kautschukkohlenwasserstoffs in Rohkautschuken zu begründen versucht.¹⁾

Nach der besprochenen Methode habe ich auch den künstlichen Kautschuk untersucht und dasselbe Verhalten bei ihm gegenüber der salpetrigen Säure konstatieren können. Zuerst bildet sich wie beim natürlichen Produkt ein unlösliches, gelbgrünes Pulver, welches bei längerem Stehen mit salpetriger Säure löslich in Essigester und Aceton wird. Das Nitrosit „a“ besitzt meistens einen höheren Zersetzungspunkt als das aus dem natürlichen Kautschuk bereitete. Bei dem hieraus gewonnenen Nitrosit „c“ habe ich nach dreimaligem Umfällen dieselben amorphen Eigenschaften, dieselbe Färbung und den Zersetzungspunkt $158\text{—}162^\circ$ gefunden. Auch bei der Analyse zeigten diese Präparate eine ähnliche Zusammensetzung.

¹⁾ O. Korneck, Gummizeitung 25, Nr. 1, 2, 3 (1910).

- I. Nitrosit „c“ von künstlichem Kautschuk, roh, nach dem Elberfelder Verfahren bei 100° aus Rein-Isopren dargestellt.
- II. Dasselbe von künstlichem Kautschuk, aus natürlichem Isopren ebenso dargestellt.
- I. 0,1261 g gaben 0,1930 CO₂ und 0,0653 H₂O.
0,1404 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 16° u. 764,6 mm Druck.
- II. 0,1259 g „ 0,1877 CO₂ und 0,0674 H₂O.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|---|-------|-------|
| | C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₇ | I | II |
| C | 41,52 | 41,74 | 40,66 |
| H | 5,23 | 5,79 | 5,98 |
| N | 14,54 | 13,70 | — |

| | Zersetzungspunkte vom: (sämtlich nur annähernd) | | | | |
|--|--|------------------------------|--------------------|--|--|
| | Nitrosit „a“ | Nitrosit „c“ | | | |
| | | roh | 1 mal umgefällt | 2 mal umgefällt | 3 mal umgefällt |
| 1. Nat. Parakautschuk (roh) | etwa 95° | 115° | 140–145° | 140–145° | 145–150° |
| 2. Desgleichen umgefällt leicht löslich | 90–95° | 130° | 140° | 144–145° | desgl. |
| 3. Desgleichen nach dem Trocknen nicht mehr löslich, mit Benzol aus- gekocht, zum Nitro- sieren in Benzol sus- pendiert | 125–130° | 80° Bräunung 130–135° | 143° | 144–145° | 145–147° |
| 4. Normaler Isoprenkaut- schuk (Autopolymeri- sation) | 115–120° | 145° Bräunung 154–160° | 156° | 162° | 162° |
| 5. Normaler Isoprenkaut- schuk (Eisessigver- fahren) | 125° Bräunung 130–135° | 140° | — | 140° Bräunung 160–165° | desgl. |
| 6. Natriumisoprenkaut- schuk (anormal) | 170° Bräunung 220° un- zersetzt | — | — | 170° Bräunung 220° un- zersetzt | 170° Bräunung 220° un- zersetzt |

- I. Angewandt 0,2184 g Kautschuk, Ausbeute 0,5095 g Nitrosit, daraus berechnet sich 0,2397 g Kautschuk.
II. 0,2010 g Kautschuk, Ausbeute 0,4304 g Nitrosit, daraus berechnet sich 0,2024 g Kautschuk.

Im allgemeinen habe ich aber bei dem künstlichen Isoprenkautschuknitrosit nicht so genau auf die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$ stimmende Werte wie bei dem natürlichen erhalten können. Möglicherweise ist der Grund hierfür in der Beimengung eines anderen Kautschuks zu suchen, die dem natürlichen fehlt. Wie wir später sehen werden, gibt der Natriumisoprenkautschuk bei der Analyse starke Abweichungen von der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$.

In der auf Seite 200 stehenden Tabelle sind die Zersetzungspunkte der Nitrosite „a“ und „c“ von natürlichem und künstlichem Kautschuk gegenübergestellt.

Diozonid.¹⁾

Der künstliche normale Isoprenkautschuk verhält sich ganz ähnlich gegenüber dem Ozon wie der natürliche. Es ist nicht nötig, zur Behandlung mit Ozon eine klare Lösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff anzuwenden. Man übergießt nur den Kautschuk mit den genannten Flüssigkeiten, läßt einige Stunden zum Aufquellen stehen und leitet dann das Gas ein. Dabei geht das Kolloid allmählich in Lösung, der Endpunkt ist leicht mit Hilfe der Bromentfärbungsprobe zu erkennen. Für 5 g braucht man ungefähr 3 Stunden Ozon von 12 Proz., indessen ist zu bemerken, daß zuletzt meistens eine Verlangsamung der Aufnahme des Ozons zu konstatieren war, gerade so, als ob darin ein schwerer zu ozonisierender Anteil enthalten sei. Diese Beobachtung konnte bei den natürlichen Kautschukarten nicht gemacht werden.

Die klare Ozonidlösung wird dann im Vakuum bei 20° Heiztemperatur im Wasserbade eingedampft, der

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2708 (1904); **38**, 1195, 3985 (1905).

ölige Rückstand 2—3 mal aus wenig Essigester und viel Petroläther umgefällt und zuletzt im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Man erhielt so 7,5 g Ozonid, als sehr dickes Öl, von denselben Eigenschaften, wie man es gewöhnlich aus natürlichem gewinnt. Glasig erstarrt dasselbe nur bei sehr reinem Ausgangsmaterial und langem Trocknen.

0,1571 g gaben 0,2926 CO_2 und 0,098 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 51,72 | 50,80 |
| H | 6,95 | 6,99 |

Das Ozonid verpufft auf dem Platinblech lebhaft, es löst sich zunächst in heißem Wasser unzersetzt, erst bei einigem Kochen erfolgt die Spaltung ganz wie bei dem Präparat aus natürlichem Produkt. Nach dieser Methode wurden fast sämtliche aus Isoprenen verschiedener Herkunft stammende Kautschukarten untersucht.

I. 5,9 g Rohkautschuk, bei 105—110° aus reinem Isopren nach dem Elberfelder Verfahren polymerisiert, wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und 6—7 Stunden ozonisiert. Das Destillat aus dem Diozonid bei der Spaltung mit überhitztem Wasserdampf lieferte mit salzsaurem Phenylhydrazin 4 g Phenylmethyldihydropyridazin vom Schmelzp. 193°, entsprechend 2,3 g Lävulin-aldehyd, der eingedampfte, die Lävulinsäure enthaltene Rückstand betrug 3 g. Von dem Lävulinaldehydperoxyd waren nur Spuren entstanden. Der Verlust betrug also etwa 0,6 g.

II. 5 g Kautschuk, Isopren aus Terpentinöl bereitet, bei etwa 95—98° nach dem Elberfelder Verfahren polymerisiert, einmal aus Äther-Alkohol umgefällt, in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 6 Stunden ozonisiert. Das Diozonid hatte sich zum größten Teil als dickes Öl abgeschieden, es wurde einmal aus Essigester-Ligroin umgefällt.

Ausbeute 6,2 Diozonid, diese lieferten

1,7 g Lävulinaldehyd,

2,3 g Lävulinsäure,

0,2 g unzersetzt

4,2 g. Verlust 2,0 g.

III. 5 g Kautschuk, Isopren aus Amylenbromid mittelst des Natronkalkverfahrens bereitet, bei 95—98° polymerisiert, zweimal aus Äther-Alkohol umgefällt, 12 Stunden im Soxhlet mit Aceton extrahiert, darauf noch einmal aus Äther-Alkohol umgefällt, wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und 6 Stunden ozonisiert. Das Diozonid dreimal aus Essigester-Ligroin umgefällt und 14 Tage getrocknet. Ausbeute 7,5 g.

7 g Diozonid lieferten bei der Spaltung

3,2 g Lävulinsäure, Siedep. 130—160° bei 12 mm Druck,

1,5 g Lävulinaldehyd,

0,4 g unzersetztes Harz,

4,8 g. Verlust etwa 2,2 g.

Als bei diesem Versuch aus der Lävulinsäure das Phenylhydrazon bereitet wurde, schied sich aus der alkoholischen Mutterlauge ein krystallinisches Phenylhydrazon in kleiner Menge ab, das aus Benzol umkrystallisiert bei 148° schmolz. Ich halte diesen Körper für Methylglyoxalosazon. Zur Analyse reichte die Probe nicht aus. Dieser Befund deutet auf eine Beimengung eines isomeren Kautschuks hin, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt wurde. Es ist überhaupt merkwürdig, daß, so oft die Ozonide gespalten wurden, zwar stets der Lävulinaldehyd mit Phenylhydrazin gut isoliert werden konnte, die Lävulinsäure dagegen Schwierigkeiten bei ihrer Reinigung bot. Bei der Vakuumdestillation erhält man hier immer einen nicht unbedeutenden Rückstand von Zersetzungsprodukten, während bei gut gereinigtem Naturkautschuk die Lävulinsäure leicht zu reinigen ist und kein bedeutender Rückstand verbleibt. Wenn man annimmt, daß in den untersuchten Kautschukarten ein kleiner Teil durch Wanderung der Doppelbindung isomerisiert worden ist, oder aber daß auch

das Isopren nicht symmetrisch zusammengetreten ist, so gelangt man zu den auf S. 187 schon mitgeteilten Formulierungen. In beiden Fällen könnte durch Oxydation Methylglyoxal gebildet werden. Das andere Spaltungsprodukt könnte dann im Destillationsrückstand zu den Verharzungen Anlaß geben, besonders wenn nicht ein 8-Ring, sondern ein viel größerer Kohlenstoffkomplex für die Konstitution des Kautschuks in Frage kommen sollte. Vgl. Schlußkapitel.

In dieser Weise untersuchte ich noch mehrere Arten, nur der Eisessigkautschuk wurde noch nicht genauer verfolgt, da zu wenig Material zur Verfügung stand.

Ich überzeugte mich aber davon, daß er reichlich Lävulinaldehyd bei der Oxydation ergibt. Diese Versuche werden zur Zeit in größerem Maßstabe wiederholt.

Destillation im Vakuum.

Der normale künstliche Kautschuk verhält sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie der natürliche.

Mir schien es von besonderem Interesse zu untersuchen, wie er sich bei der Destillation unter stark vermindertem Drucke verhalten würde. Früher¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich eine solche Destillation im Vakuum mit der Ölpumpe, wenn man eine durch flüssige Luft gekühlte Vorlage einschaltet, sehr gut realisieren läßt.

Natürlicher und künstlicher verhalten sich hierbei ganz ähnlich. Bei 120—140° unter 0,1—0,2 mm beginnt die Zersetzung, die Masse ist geschmolzen und schäumt stark auf, dann steigt das Thermometer und es gehen von 180° an Öle über, die allmählich bei höherer Temperatur dickflüssiger werden und sich verfärben. Der Hauptanteil siedet zwischen 220—260° unter 0,1 mm bis 1,0 mm als dickes gelbes Öl. Niedrig siedende isoprenhaltige Anteile bilden sich bei dieser Versuchsanordnung sehr wenig. Um festzustellen, ob die bei 220 bis

¹⁾ E. Fischer und C. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2162 (1902).

260° siedende Fraktion noch zum Kautschuk in naher Beziehung steht, wurde sie in Chloroformlösung ozonisiert. Das Ozonid verhielt sich aber gänzlich verschieden von dem des Kautschuks und ergab bei der Spaltung nicht eine Spur von Lävulinaldehyd, so daß man eine totale Umwandlung des Kautschukmoleküls selbst bei der Destillation im niedrigen Vakuum annehmen muß.

Über die Nebenprodukte bei der Polymerisation des Isoprens.

Von G. Bouchardat¹⁾ ist bereits entdeckt worden, daß sich beim Erhitzen des Isoprens im Rohr auf 250 bis 300° ein Terpen bildet, welches von Wallach²⁾ als Dipenten erkannt wurde. Ich habe später³⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß außer Dipenten hierbei noch ein anderes Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ entsteht. Von Lebedew⁴⁾ ist die Autopolymerisation kürzlich bei 150° ausgeführt worden.

Wie die Terpenfraktion vom frisch polymerisierten Kautschuk getrennt werden kann, ist vorhin besprochen worden. Man erhält eine Rohfraktion von 40—100° bei 12 mm Druck, die sich durch nochmaliges Fraktionieren reinigen läßt. Die Hauptmenge siedet dann bei 63—65° unter 14 mm Druck und bildet ein farbloses Öl von eigentümlichem, stark an Myrcen erinnernden Geruch. Die Ausbeute ist schwankend und hängt von der Temperatur ab.

Die Fraktion 63—65° 14 mm, dargestellt aus ganz reinem Isopren, zeigte folgende optische Eigenschaften.

$$d_{18^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0,8451,$$

$$n_D^{18^{\circ}} = 1,47408, \quad n_a^{18^{\circ}} = 1,47113, \quad n_{\gamma}^{18^{\circ}} = 1,48860.$$

Die Wallachsche Probe auf Dipenten mit Brom und Eisessig ergab bei diesem Präparat nur wenig Di-

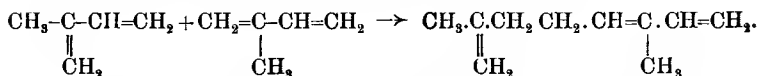
¹⁾ Bull. soc. chim. [2] **24**, 112 (1875).

²⁾ Diese Annalen **227**, 295 (1885).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3265 (1902).

⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. **42**, 999 (1910).

pententetrabromid, woraus hervorgeht, daß der größte Teil des Öles eine andere Konstitution besitzen muß. Bei der Ozonisation entstand ein öliges Ozonid. Wenn man den Siedepunkt, den niedrigen Brechungsindex und den eigentümlichen Geruch in Rücksicht zieht, so möchte man zu dem Resultat kommen, daß hier ein Körper $C_{10}H_{16}$ mit offener Kette vorliegt, der in folgender Weise aus 2 Molekülen Isopren entstanden sein könnte:



Mit Ozon wäre man vielleicht in der Lage, den Beweis hierfür zu erbringen.

Normaler Butadienkautschuk (C_8H_{12})_x.

Bei der Überführung des Butadiens in Kautschuk muß, sowohl beim Erhitzen mit Eisessig (I), wie für sich allein (II), die Temperatur etwas höher als beim Isopren gewählt werden. Die ersten Versuche, welche nebeneinander auf 100—103° während 10 Tagen und Nächten gehalten wurden, zeigten den größten Teil des Kohlenwasserstoffes unverändert, nur sehr wenig einer klaren, plastischen Masse hatte sich abgeschieden. Darauf wurde die Temperatur erhöht, und als 10 Tage auf 110 bis 120° erhitzt worden war, zeigte sich ein günstigeres Resultat. Röhre I (Eisessig) ergab einen festen, durchsichtigen, gelatineartigen, nicht dehnbaren, sondern beim Ziehen leicht reißenden Kautschuk, welcher aber von Lösungsmitteln außer Chloroform schwer aufgenommen wird.

Röhre II (ohne Zusatz), das Butadien war vollständig erstarrt. Der Inhalt wurde in einen Fraktionskolben gebracht und im Vakuum auf 100—110° erhitzt, es ging hierbei ein Liquidum von terpenartigen Eigenschaften über. Der Kautschuk verblieb im Rückstand. Dieses Produkt ähnelte in allen Eigenschaften dem vermitteltst Eisessig polymerisierten Präparat, nur in der Löslichkeit

nicht ganz, indem es von keinem Lösungsmittel, auch nicht von Chloroform, aufgenommen wurde.

Zur Reinigung konnte der Körper daher nur mit Chloroform oder Benzol ausgekocht und mit Äther gewaschen werden. Darauf wurde er im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure einige Tage getrocknet und direkt analysiert.

I. 0,1269 g gaben 0,4050 CO₂ und 0,1283 H₂O.

II. 0,1245 g „ 0,3968 CO₂ „ 0,1220 H₂O.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|--------------------------------|-------|-------|
| | C ₈ H ₁₂ | I | II |
| C | 88,88 | 87,04 | 86,93 |
| H | 11,11 | 11,31 | 10,96 |

Die Präparate von I und II rühren von den verschiedenen Darstellungen her und zeigen dieselbe Erscheinung wie beim Isoprenkautschuk. Wenn man bei der Polymerisation der Butadiene nicht sorgfältig durch Destillation über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoffe anwendet und nicht die Luft in den Einschlußgefäßen durch CO₂ verdrängt, gewinnt man keine ganz reinen Produkte, sie haben sich immer etwas autoxydiert.

Um nun einen ganz reinen Butadienkautschuk zu bereiten, wurde das Butadien mit Natriumdraht zur Entfernung sauerstoffhaltiger Bestandteile im Einschlußrohr bei etwa 35° im Wasserbad 3 Stunden erwärmt. Doch ergab sich hierbei die unerwartete Tatsache, daß das Butadien durch diese Behandlung mit Natrium katalytisch zu einem neuen Kautschuk polymerisiert wird. Infolgedessen wurden die weiteren Bemühungen, reinen normal-Butadienkautschuk auf diesem Wege zu erzielen, vorläufig aufgegeben, es besteht aber kein Zweifel, daß sie, in geeigneter Form wiederholt, zum Ziele führen würden.

Es wurden eine Reihe Versuche unternommen, den Kautschuk in Lösung zu bringen. Aber weder durch längeres Kochen mit Toluol, Erhitzen mit Chloroform im Einschlußrohr bis 120° u. a. m. erbrachten Erfolge, es

gingen immer nur Spuren in Lösung. Wir mußten daher auf eine weitere Charakterisierung dieses Produktes verzichten, da es weder durch salpetrige Säure noch durch Ozon, in einem Lösungsmittel suspendiert, verändert wurde. Auch durch Erhitzen mit Eisessig am Rückflußkühler oder im Einschmelzrohr konnte keine Veränderung der Lösungsverhältnisse erreicht werden.

Nur das Produkt, welches mittelst Eisessig polymerisiert war, löste sich bei längerem Schütteln in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen im Schüttelrohr und konnte ozonisiert werden. Beim Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein öliges explosives Ozonid, welches bei der Spaltung mit Wasser einen Aldehyd liefert, der intensiv die Pyrrolreaktion ergab, Fehlingsche Lösung stark reduzierte, außerdem konnte die Wasserstoffsuperoxydreaktion deutlich beobachtet werden. Anscheinend hatte sich hierbei, wie man in Analogie mit dem Isoprenkautschuk erwarten sollte, Succindialdehyd gebildet. Da leider für diesen Versuch nur 0,3 g Substanz aus der Eisessigprobe zur Verfügung standen, konnte dieser Aldehyd nicht genauer identifiziert werden. Ein zweiter Versuch, der in Tetrachlorkohlenstoff mit 6—7proz. Ozon ausgeführt wurde, verlief insofern anders, als sich hier ein festes weißes Ozonid abschied, welches mit Wasser schwer gespalten wurde. Danach gab es aber ebenfalls intensive Pyrrolreaktion, Wasserstoffsuperoxyd ließ sich selbst mit Titansäure nicht nachweisen. Die Beobachtung, daß hier ein festes Ozonid auftritt, welches keine Wasserstoffsuperoxydreaktion liefert, ist für die Konstitution der Kautschukarten von Wichtigkeit; ich komme im Schlußkapitel auf diesen interessanten Punkt zurück. In Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen steht eine Angabe von Lebedew¹⁾, der auch aus dem Bntadienkautschuk ein festes weißes Diozonid der Formel $C_8H_{12}O_6$ erhalten hat.

¹⁾ a. a. O.

Der mit Eisessig polymerisierte Butadienkautschuk lieferte mit salpetriger Säure bei erschöpfender Behandlung ein in Essigester leicht lösliches, gelbes, amorphes Nitrosit, welches sich nach dem Umfällen mit Äther über 80° unter Aufschäumen zersetzt.

Das *Nebenprodukt* der Polymerisierung des Butadiens, das vorhin erwähnte Terpen, siedet bei 36° unter 23 mm Druck.

$$d \frac{16^\circ}{4^\circ} = 0,8523.$$

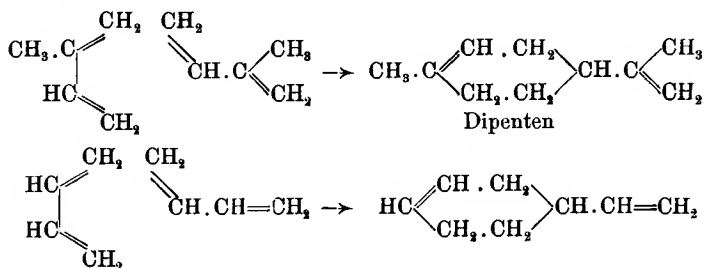
$$n_D 16^\circ = 1,46768; n_A 16^\circ = 1,46423; n_\gamma 16^\circ = 1,48812.$$

Es besitzt die Zusammensetzung C_8H_{12} .

0,1578 g gaben 0,5105 CO_2 und 0,1552 H_2O .

| | Ber. für C_8H_{12} | Gef. |
|---|----------------------|-------|
| C | 88,88 | 88,23 |
| H | 11,11 | 11,00 |

Es liefert mit konz. Schwefelsäure nach Art der Terpene eine Gelbfärbung und mit alkoholischer Schwefelsäure eine Rotgelbfärbung. Bei der Ozonisation in Chloroform gewinnt man daraus mit 12—14 proz. Ozon ein schwer lösliches weißes Ozonid, welches ziemlich explosiv ist, wie aus Tetrahydrobenzol; dasselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser ebenfalls unter Bildung eines stark die Pyrrolreaktion liefernden Aldehyds. Lebedew hat nach Analogie mit der Bildung des Dipentens aus Isopren die folgende Formel aufgestellt und damit wohl das Richtige getroffen.



Ein solcher Kohlenwasserstoff muß bei der Spaltung seines Diozonids einen Abkömmling des Succindialdehyds

ergeben. Indessen möchte ich auch dieses Produkt für nicht einheitlich halten.

Vulkanisationsproben habe ich bisher mit diesem Kautschuk nicht anstellen können.

Normaler Dimethylbutadienkautschuk, $(C_{12}H_{20})_x$.

Das Dimethylbutadien verhält sich dem Isopren gegenüber ziemlich analog, nur verläuft der Polymerisationsvorgang träger. Ich habe sowohl nach dem Eisessig- wie nach dem Elberfelder Verfahren gearbeitet. Das erstere ergibt wenig zufriedenstellende Resultate, das Produkt ist klebrig und gelblich. Nach dem Autopolymerisationsverfahren erhält man dagegen einen sehr schönen Kautschuk, der äußerlich kaum vom Isoprenkautschuk zu unterscheiden ist. Hierzu wurden 50 g Dimethylbutadien im Einschlußrohr etwa 23 Tage und Nächte auf 100° erhitzt. Der sehr dickflüssige Röhreninhalt wird nachher genau wie vorher beschrieben durch Destillation im Vakuum bis 110° von den terpenartigen Nebenprodukten befreit, es resultierten 16 g Kautschuk, die Terpenfraktion war sehr gering, der übrige Teil des Kohlenwasserstoffes blieb unverändert. Der Kautschuk wurde einmal aus Äther mit Alkohol umgefällt und getrocknet. Er ähnelt seinem niederen Homologen sehr, ist wenig gefärbt, in dünnen Häuten durchsichtig, im allgemeinen aber leichter löslich als dieser. Er läßt sich auch leicht kalt vulkanisieren.

Die Umwandlungsprodukte des Dimethylbutadienkautschuks verhalten sich denjenigen des Isoprenkautschuks durchaus analog.

Bromid. Dieser Körper entsteht genau nach dem früher beschriebenen Verfahren, ist amorph, von grauer Farbe und schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Er besitzt keinen charakterisierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt, spaltet bei etwa 130° Bromwasserstoff ab und wird bei weiterem Erhitzen allmählich schwarz.

Die Ausbeute ist nicht quantitativ.

0,2 g ergaben 0,46 Bromid, während die Theorie 0,59 g verlangt.

Die Analyse deutet auf das Vorliegen eines Tetra-
bromids hin.

0,1911 g gaben 0,2974 AgBr.

| | Ber. für $C_{12}H_{20}Br_4$ | Gef. |
|----|-----------------------------|-------|
| Br | 66,08 | 66,23 |

Nitrosit. Der Kautschuk verhält sich bei der Behandlung mit Salpetrigsäuregas analog wie sein niederes Homologes. Es scheidet sich ein gelbes, amorphes Produkt aus, welches nach mehrstündigem Stehen in der mit Stickoxydgasen gesättigten benzolischen Lösung leicht von Essigester aufgenommen wird. Die Ausbeute beträgt aus 0,22 g 0,44 g, während sich 0,43 g berechnen, ist daher als quantitativ zu betrachten. Nach zweimaligem Umfällen aus Essigester, Aceton oder Petroläther färbt es sich beim Erhitzen bei 120° braun, ist aber bei 200° noch nicht zersetzt.

I. 0,1259 g gaben 0,2194 CO₂ und 0,0692 H₂O.

II. 0,1303 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 21° u. 748,3 mm Druck.

III. 0,1348 g „ 14,8 ccm „ „ 22° „ 761,3 mm „

| | Ber. für $C_{12}H_{19}N_3O_7$ | I | II | III |
|---|----------------------------------|-------|-------|-------|
| C | 45,40 | 47,53 | — | — |
| H | 6,04 | 6,14 | — | — |
| N | 13,25 | — | 12,29 | 12,44 |

Diozonid. 7,5 g wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wie früher beschrieben ozonisiert, bis Brom nicht mehr von der Lösung entfärbt wurde. Dauer der Operation 9 Stunden. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nicht ab und muß durch Eindampfen im Vakuum isoliert werden. Rohausbeute 11 g Ozonid als dicker, klarer Sirup, während die Theorie 11,8 erfordert.

Beim Umfällen aus Essigester-Petroläther beobachtet man, daß ein Teil dieses Sirups von dem anderen verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzt. Es bleibt nämlich im Essigester-Petroläther sehr viel gelöst. Diesen Anteil kann man durch Eindampfen wiedergewinnen, er unterscheidet sich von dem ausgefällten Anteil etwas

bei der Spaltung. Der erstere wurde 4 Tage im Vakuum-exsiccator über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet und analysiert.

0,1263 g gaben 0,2516 CO₂ und 0,089 H₂O.

| | Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₆ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 55,34 | 54,38 |
| H | 7,74 | 7,88 |

Man sieht, daß hier ein normales Diozonid vorliegt. Das leichter lösliche Ozonid wurde bisher nicht analysiert, aber beide durch zweistündiges Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade gespalten. Das schwer lösliche bleibt nach dem Erhitzen mit Eisessig ganz farblos, während sich das andere braun färbt. Nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vakuum erhält man bei ersterem ein wenig gefärbtes Öl, das, ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, von 70—90° siedet. Es ergibt mit essigsauerm Phenylhydrazin sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 119° schmilzt. (Paal¹⁾ 120°.) Es besteht daher zur Hauptsache aus Acetonylaceton. Analyse des *Acetonylacetondiphenylhydrazons*.

0,1263 g gaben 0,3400 CO₂ und 0,0865 H₂O.

0,1209 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 22° u. 739,1 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₈ H ₂₁ N ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 73,47 | 73,42 |
| H | 7,48 | 7,66 |
| N | 19,05 | 18,87 |

Hierbei ist aber zu bemerken, daß die Fraktion des Acetonylacetons schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduziert, woraus man auf eine Beimengung von einem in gleichen Temperaturintervallen siedenden empfindlichen Ketoaldehyd schließen dürfte, doch konnte derselbe bisher nicht isoliert werden. Die Ausbeute an Acetonylaceton war nicht quantitativ, da es mit Eisessig recht flüchtig ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 60 (1885).

Das leicht lösliche Ozonid gab nach der Spaltung und dem Eindampfen des Eisessigs bei der Destillation mehrere Fraktionen. I von 60—80°, II von 80—140°, III Rückstand. Auch hier ist die Hauptsache in I enthalten, welches ebenfalls mit Phenylhydrazin sofort das Diphenylhydrazon des Acetonylacetons krystallinisch abscheidet. Alle Fraktionen reduzieren stark Fehlingsche Flüssigkeit.

II. Reihe. Die anormalen Verbindungen.

Natriumbutadienkautschuk.

Diese Verbindung wurde zuerst entdeckt und besitzt wahrscheinlich wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften die größte Bedeutung in dieser Reihe.

Als 9 g reines Butadien mit etwa 0,5 g Natriumdraht im Rohre eingeschlossen und auf etwa 35—40° im Wasserbad 3 Stunden erwärmt wurden, hatte sich der flüssige Inhalt um das Natrium in Form einer braunen, dicken, gelatinösen Masse verdichtet. Druck war beim Öffnen der Röhre nicht zu konstatieren. Als man die braune Masse zur Entfernung des unangegriffenen Natriums mit verdünntem Alkohol wusch, wurde sie hellgelb und bot sich nun als ein vortrefflicher, in dünnen Lagen durchsichtiger Kautschuk dar. Die Ausbeute betrug reichlich 8 g, war also fast quantitativ. Terpenartige Nebenprodukte konnten nicht oder in nur sehr geringen Mengen beobachtet werden.

Es zeigte sich nachher, daß man dieselbe Polymerisation schon bei Zimmertemperatur erreichen kann, nur dauert der Versuch etwas länger. Die Erscheinung an sich ist sehr merkwürdig. Der Kautschuk klettert förmlich an den Natriumfäden hinauf, bei der Polymerisation findet eine Volumverringering statt. Der Kautschuk besitzt, solange das Natrium zugegen ist, stahlgraue Farbe, wird aber nach dem Waschen mit Alkohol hellgelb. In frisch dargestelltem Zustande ist er in Äther, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, später,

besonders ausgewalzt, verliert er diese Eigenschaften mehr und mehr, wird äußerst zähe und nervig. Wenn er fest mit dem Lösungsmittel übergossen wird, quillt er enorm auf. Die Lösungen sind sehr viscos. In nicht weiter gereinigtem Zustande wird er beim Reiben elektrisch, eine Eigenschaft, die ihn für Isolierzwecke besonders geeignet erscheinen läßt.

Er läßt sich nach dem früher angegebenen Verfahren kalt leicht vulkanisieren. Das Produkt übertrifft die Vulkanisationsproben aller anderen künstlichen Kautschukarten an Reißfähigkeit und Elastizität. Ebensogut soll er sich auch, wie ich hörte, heiß vulkanisieren lassen.

Bei der Analyse eines aus Äther mit Alkohol einmal umgefällten Präparates wurden nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ähnliche Werte wie beim normalen Kautschuk erhalten.

0,1173 g gaben 0,3782 CO_2 und 0,1164 H_2O .

| | Ber. für C_8H_{12} | Gef. |
|---|------------------------------------|-------|
| C | 88,89 | 87,92 |
| H | 11,11 | 11,10 |

Wenn man nach diesen Erfahrungen noch immer glauben konnte, daß hier nur eine andere Modifikation des normalen Butadienkautschuks gebildet sei, so zeigte die Untersuchung der Ozonisation, daß man es mit einem von diesem ganz verschiedenen Präparat zu tun habe.

Ozonide. Je nachdem man die Lösung des Natriumbutadienkautschuks in Chloroform mit etwa 6—7 proz. oder mit 12—14 proz. Ozon behandelt, gewinnt man ein öliges oder festes, sehr explosives Ozonid. Es dauert sehr lange, bis Sättigung erfolgt, bei 2 g etwa 10 Stunden mit verdünntem und etwa 3 Stunden mit konz. Ozon, also die doppelte Zeit wie beim gewöhnlichen Kautschuk. Im ersteren Falle bleibt das Ozonid gelöst, im letzteren scheidet es sich als feste, weiße Masse aus. Man muß beim Abfiltrieren derselben vom Chloroform sehr vorsichtig sein, da sie im trocknen Zustande bei Berührung leicht explodiert. Beim Stehen

unter Äther verliert sie aber nach einiger Zeit ihre Gefährlichkeit und läßt sich dann besser verarbeiten, obwohl auch hier noch Vorsicht geboten ist. Das feste Ozonid wird von Essigester, Chloroform und Eisessig nicht aufgenommen, während das ölige darin löslich ist.

Die Elementaranalyse des festes Produktes ergab ein unerwartetes Resultat.

0,1255 g gaben 0,2326 CO₂ und 0,0726 H₂O.

| | Ber. für | | Gef. |
|---|---|---|-------|
| | C ₈ H ₁₂ O ₃ | C ₈ H ₁₂ O ₆ | |
| C | 61,5 | 47,05 | 50,54 |
| H | 4,4 | 5,8 | 6,47 |

Diese Zahlen deuten darauf hin, daß teilweise statt 2 nur 1 Mol. Ozon an das Molekül C₈H₁₂ herangetreten ist. Ich nehme an, daß hier ein Körper mit konjugierter Doppelbindung vorliegt. Bei solchen Systemen reagiert das Ozon an und für sich schon langsamer und manchmal werden dabei nur Monozonide gebildet.¹⁾ Wahrscheinlich ist das sehr explosive Produkt ein Oxozonid C₈H₁₂O₄, welches nach einigem Stehen in Äther Sauerstoff abgibt und in C₈H₁₂O₃ übergeht. Ähnlich verhält sich auch das Pinenoxozonid. Das *ölige Ozonid* ist ein Diozonid, aber schwer ganz rein zu erhalten, anscheinend bleibt immer etwas Monozonid darin zurück. Es bildet nach dem Trocknen eine weiße, feste, blasige Masse, die wenig explosiv ist, und zeigt nach der Spaltung ebenso wie das feste Ozonid sehr schwache oder keine Pyrrolprobe, wohl aber Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd.

0,1453 g gaben 0,2417 CO₂ und 0,0820 H₂O.

| | Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₆ | | Gef. |
|---|--|--|-------|
| C | 47,05 | | 45,37 |
| H | 5,8 | | 6,31 |

Da nun das feste Ozonid nach der Analyse durch Ozon nicht vollständig abgesättigt war, so löste man es unter schwachem Erwärmen in Eisessig, wobei allerdings schon ein Teil zersetzt wurde, und behandelte es noch-

¹⁾ Vgl. diese Annalen 374, 304 (1910).

mals längere Zeit mit starkem Ozon. Aber nach der Spaltung zeigte sich auch hier wieder, daß die Bildung von Succinaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte. Die Versuche, die Natur der Zersetzungsprodukte dieser Ozonide aufzuklären, sind bisher erfolglos geblieben und müssen unter anderen Bedingungen fortgesetzt werden. Übrigens ergaben sich auch bei dem Studium der anderen Abkömmlinge dieses Kautschuks besondere Schwierigkeiten, dieselben scheinen nicht nach dem Typus der „Normalen“ zusammengesetzt zu sein.

Nitrosit. Beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in die Lösung des Na-Butadienkautschuks bildet sich ganz analog, wie in den früher geschilderten Fällen, sofort ein gelber Niederschlag, derselbe wird aber selbst bei tagelanger Berührung mit einem Überschuß der Säure nicht in Essigester oder Aceton löslich. Das Produkt mußte daher ohne weitere Reinigung, nur mit Essigester und Aceton gewaschen, zur Analyse gebracht werden. Hierbei zeigte es sich, daß es eine wechselnde und nicht normale Zusammensetzung besaß.

I. 0,1280 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 20,0° u. 768,7 mm Druck.

II. 0,1264 g „ 14,4 ccm „ „ 20,5° „ 770,2 mm „

| | Ber. für $C_8H_{12}O_3N_2$ | Gef. | |
|---|-------------------------------|-------|-------|
| | | I | II |
| N | 15,21 | 11,91 | 13,18 |

0,65 g ergaben 1,2 g Nitrosit, dasselbe zeigt bei 140° beginnende Bräunung, wird allmählich dunkler und bei 230° ganz schwarz.

Bromid. Diese Verbindung, nach der früher angegebenen Methode bereitet, bildet ein weißes Pulver von ungenauem Zersetzungspunkt. Es wird schwer von Schwefelkohlenstoff aufgenommen, kann dann daraus durch Ligroin gefällt werden. Die Ausbeute ist wechselnd.

0,2136 g gaben 0,3451 AgBr.

| | Ber. für $C_8H_{12}Br_4$ | Gef. |
|----|--------------------------|-------|
| Br | 74,7 | 68,74 |

Wahrscheinlich besteht diese Substanz aus einem

Gemenge von Tetra- und Dibromid, für welches letzteres sich 60 Proz. Brom berechnen.

Natriumisoprenkautschuk.

Das Isopren wird durch Natrium katalytisch viel langsamer als das Butadien verändert. Es hat längerer Versuche bedurft, um hier die günstigsten Bedingungen herauszufinden, auch zeigte es sich, daß es bei diesem Polymerisationsverfahren viel mehr auf die Reinheit des Kohlenwasserstoffes selbst ankommt, als bei den früher besprochenen Methoden. Die günstigsten Resultate erhält man mit Reinisopren, welches sich nach etwa 50 stündigem Erwärmen auf 60° mit Natriumdraht im Einschlußrohr fast quantitativ zu einem festen Kautschuk umsetzt. Ich habe meine Versuche hauptsächlich mit Isopren aus Carven, welches vermittelt der Isoprenlampe bereitet und über Natrium destilliert war, angestellt. Dieses benötigt zur quantitativen Umwandlung 4–5 Tage und Nächte Erwärmen auf 60°. Isopren, nach dem Natronkalkverfahren aus Amylendibromid gewonnen, eignet sich ohne weitere Reinigung nicht für diese Art der Polymerisation. Für 10 g Kohlenwasserstoff wurden etwa 0,2 bis 0,5 g feiner Natriumdraht (40–80 cm Länge) angewendet. Der Inhalt ist teilweise bräunlich, teilweise aber glasklar und läßt sich nur schwierig aus den Röhren entfernen, da er sehr zähe ist. Man kann ihn entweder mechanisch herausbringen und zur Entfernung des Natriums in verdünnten Alkohol eintragen oder aber mit Äther herauslösen und nachher den Kautschuk mit Alkohol fällen. In letzterem Falle bleibt das Natrium zum Teil unangegriffen zurück. Wenn der Versuch gut gelungen ist, erhält man ein sehr schönes Produkt in fast quantitativer Ausbeute, das sich äußerlich von dem normalen Isoprenkautschuk dadurch unterscheidet, daß es breite Bänder, ähnlich wie natürlicher Parakautschuk, das andere aber mehr runde Schnüre beim mechanischen Ziehen bildet. Im allgemeinen scheinen beide aber ähnliche physikalische

Eigenschaften zu besitzen, nur wird der Na-Kautschuk zunächst von den üblichen Lösungsmitteln leichter aufgenommen. Da er sich auch vulkanisieren läßt, so scheint er mir technisch von großer Bedeutung zu sein.

Die Elementaranalyse zeigte, daß das einmal aus Äther-Alkohol umgefällte Produkt eine hohe Reinheit besaß.

0,1232 g gaben 0,3974 CO₂ und 0,1284 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 88,16 | 87,97 |
| H | 11,84 | 11,66 |

Daß man es hier aber mit einem vom normalen Isoprenkautschuk durchaus verschiedenen Körper zu tun hat, geht aus dem Studium des Verhaltens der Derivate, besonders aber aus demjenigen gegenüber Ozon hervor. Da sich das Isopren bei längerem Erwärmen ohne Zusatz auf 60° zu einem, wenn auch geringen Teil, selbst polymerisiert, so ist vorauszusehen, daß der Na-Isoprenkautschuk eine geringe Quantität der normalen Verbindung beigemischt enthalten muß, die desto kleiner wird, je schneller die Reaktion zu Ende geführt werden konnte. In der Tat konnte dies mit Hilfe der Ozonidspaltung bestätigt werden.

Diozonid. 5 g Natriumisoprenkautschuk wurden in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 12—14 proz. Ozon behandelt, bis zur Sättigung war außerordentlich lange Zeit, nämlich 10 Stunden, erforderlich. Es scheidet sich ein gelatinöses, weißes Produkt aus, welches nach dem Abfiltrieren über Glaswolle und Waschen mit Äther fest und bröcklich wird. Die Ausbeute betrug etwa 8 g, während sich für die Formel C₁₀H₁₆O₆ 8,5 g berechnet. In der Tetrachlorkohlenstoffmutterlauge und in dem zum Waschen des Niederschlags benutzten Äther waren nur geringe Mengen eines öligen Ozonids enthalten.

Das feste Ozonid ist in Essigester löslich, ein geringer Teil wird aber davon nicht aufgenommen. Durch Ligroin fällt aus der filtrierten Lösung zunächst ein

dicke Öl aus, welches, abgehoben und im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bald wieder ganz fest und pulvrig wird. Es ist nicht so explosiv wie das Na-Butadienderivat, aber explosiver als dasjenige des normalen Isoprenkautschuks.

0,1251 g gaben 0,2515 CO₂ und 0,0864 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₆ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 51,71 | 54,82 |
| H | 6,94 | 7,72 |

Es liegt daher auch hier ein Gemisch von Diozonid und Monozonid C₁₀H₁₆O₃ vor, für das sich C 65,2 und H 8,7 berechnen.

Da sich auch der normale wie der natürliche Isoprenkautschuk in Tetrachlorkohlenstoff schwieriger als in Chloroform ozonisieren lassen, wurde der Versuch noch einmal in letzterem Lösungsmittel unter Anwendung von nur 6—7 prozentigem Ozon wiederholt. Hierbei wurde nicht die Abscheidung einer festen Verbindung beobachtet. Beim Abdampfen des Chloroforms hinterblieb ein dickes farbloses Öl, welches nach dem Umfällen aus Essigester und Petroläther alsbald beim Trocknen zu einer festen, weißen, pulverisierbaren Masse erstarrte. Dieselbe verbrennt sehr lebhaft und liefert nach dem Kochen mit Wasser die Wasserstoffsuperoxydreaktion.

Nach der Analyse liegt hier ein Diozonid, welches sehr wesentlich reiner ist, vor.

0,1283 g gaben 0,2420 CO₂ und 0,0813 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₆ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 51,71 | 51,44 |
| H | 6,94 | 7,08 |

Molbestimmung, kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

I. 0,3231 g gaben in 31,54 Eisessig: 1. 0,150 Depr., 2. 0,160 Depr.
 II. 0,3537 g „ „ 32,87 „ 1. 0,120 „ , 2. 0,160 „

| | Ber. | Gef. | |
|---|------|---------|---------|
| | | I | II |
| M | 232 | 266 250 | 350 262 |

Danach scheint auch dieses Diozonid monomolekular zu sein, die Zahlen sind aber zunächst mit Vorsicht aufzunehmen.

Die beschriebenen Ozonide verhalten sich nun von dem gewöhnlichen Diozonid des Kautschuks ganz verschieden, da sie bei der Spaltung mit Wasser oder Eisessig nicht oder nur schwach die Pyrrolprobe liefern. Sie sind in Wasser schwerer löslich als dieses und werden daher auch schwieriger vollkommen zersetzt. Ich habe diese Spaltung sowohl mit Wasser wie mit Eisessig durchgeführt, konnte aber bisher außer einer ganz kleinen Menge von Lävulinaldehyd (isoliert als Phenylmethyldihydropyridazin) keinerlei Zersetzungsprodukte isolieren, die sich wohl charakterisieren ließen. Es entstanden immer braune, beim Destillieren sich zersetzende Öle. Dieser Teil der Untersuchung soll unter veränderten Bedingungen fortgesetzt werden.

Aus den bisherigen Ergebnissen geht aber ganz sicher hervor, daß der Na-Isoprenkautschuk von dem durch Autopolymerisation gewonnenen und dem natürlichen verschieden ist.

Nitrosit. Man erhält anscheinend bei der Behandlung dieses Kautschuks mit salpetriger Säure nach dem Verfahren zur Gewinnung des Nitrosits „c“ zwei Verbindungen nebeneinander. Die eine wird von Essigester schwer, von Aceton leichter aufgenommen, die andere ist darin unlöslich. Die erstere bildet weitaus die Hauptmenge.

Sie ist ein gelbweißes Pulver, welches sich bei 170° bräunt, bei 180° dunkelbraun wird und sich dann bis 260° nicht weiter verändert. Die Ausbeute betrug aus 0,5 g Kautschuk 1 g Nitrositgemisch. Die Zusammensetzung ist eine andere als die des Nitrosits „c“ aus normalem Kautschuk.

Zur Analyse wurde das Präparat dreimal aus Aceton und Äther umgefällt und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1239 g gaben 0,2212 CO₂ und 0,0616 H₂O.

0,1554 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 19° u. 753,6 mm Druck

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₅ N ₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 49,20 | 48,69 |
| H | 6,50 | 5,56 |
| N | 11,50 | 12,62 |

Ich habe bisher keine Formel aufstellen können, die diesen Befunden hinreichend Rechnung trägt. Die beste ist immer noch C₁₀H₁₆N₂O₅, aber auch hier finden sich erhebliche Differenzen. Die Nitrosite sollen noch weiter untersucht werden.

Bromid. Dieser Körper, nach der üblichen Methode bereitet, ist ein weißes Pulver, in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus durch Ligroin fällbar. Die Ausbeute betrug aus 0,2 g Kautschuk 0,4 g. Es zeigte viel Ähnlichkeit mit dem normalen Kautschuktetrabromid, so daß die beiden Kolloide mit Hilfe dieses Derivates nicht zu unterscheiden sind.

0,1968 g gaben 0,3147 AgBr.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ Br ₄ | Gef. |
|----|--|-------|
| Br | 70,14 | 68,05 |

Natriumdimethylbutadienkautschuk.

Die Polymerisation des Dimethylbutadiens mit Natriumdraht läßt sich genau unter denselben Bedingungen wie beim Isopren in 10—12 Tagen und Nächten bei 60° erreichen, der feste Röhreninhalt ist aber bräunlich gefärbt; er wurde zur weiteren Verarbeitung in Äther aufgenommen, wobei ein Teil als feste, weiße Masse ungelöst blieb, die ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln ist. Von dieser wurde filtriert und im Filtrat durch Alkohol der Kautschuk ausgefällt.

Der lösliche Kautschuk ist sehr verschieden von der normalen Verbindung, er erinnert im Äußeren etwas an die Guttapercha, mit der er allerdings wenig Verwandtschaft besitzt. Es verhält sich beim Ozonisieren ähnlich wie die analoge Isoprenverbindung.

Das *Ozonid*. Ausbeute aus 6 g 9 g, ist in Chloroform löslich und bleibt beim Abdampfen desselben als dickes Öl zurück. Es liefert bei der Spaltung die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd und etwas Acetonylaceton, der Kautschuk enthält daher wohl etwas von dem normalen Produkt. Die Zusammensetzung der Hauptmenge der Spaltungsprodukte ließ sich bisher nicht ermitteln.

Das *Nitrosit* ist zum großen Teil in Äther löslich und muß deshalb aus Essigester mit Petroläther umgefällt werden. 0,22 g Substanz ergaben 0,5 g Nitrosit. Ein charakteristischer Zersetzungspunkt ist nicht vorhanden.

I. 0,1227 g gaben 0,2141 CO₂ und 0,0672 H₂O.

II. 0,1454 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 22° u. 755 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₇ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 45,40 | 47,59 |
| H | 6,04 | 6,13 |
| N | 13,25 | 11,00 |

Das *Bromid* ist weiß, feinpulvrig, in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus durch Ligroin fällbar. Spaltet beim Erhitzen auf 130° Bromwasserstoff ab, schmilzt aber noch nicht bei 200°. Ausbeute aus 0,2 g Kautschuk 0,3 g Bromid.

0,1571 g gaben 0,2310 AgBr.

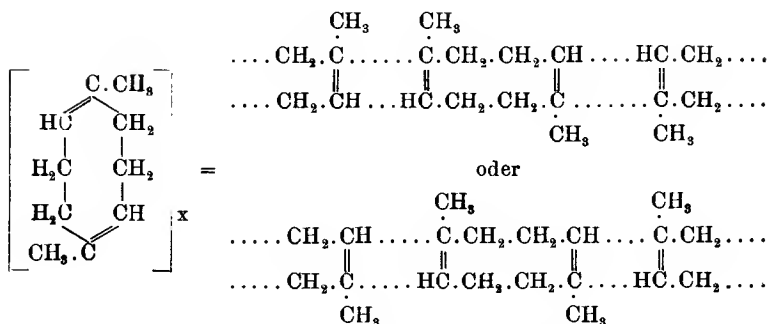
| | Ber. für C ₁₂ H ₂₀ Br ₄ | Gef. |
|----|--|-------|
| Br | 66,08 | 62,57 |

Schlußkapitel:

Einiges über die Konstitution des natürlichen Kautschuks.

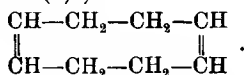
Ich habe im Jahre 1905¹⁾ für den Grundkohlenwasserstoff der natürlichen Kautschukarten die Formel eines 1,5-Dimethylcyclooctadiens (1,5) aufgestellt und angenommen, daß durch Polymerisation dieser Verbindung unter gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen nach J. Thiele der Kautschuk zustande kommt.

¹⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1195 (1905); ebenda 38, 3986 (1905).



Mit dieser Konfiguration konnte man auch leicht die zahlreichen Isomeren und Verschiedenheiten der Kautschukarten auf stereochemischem Wege erklären, indem man z. B. eine verschiedene Lagerung der Methylene beim Zusammentritt der Cyclooctadienmoleküle eintreten läßt. Die Formel war begründet durch das Verhalten des Kautschuks bei der Ozonisation. Hierbei entsteht ein Körper, der nach Analyse und Molekulargewicht die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ besitzt. Er zerfällt mit Wasser leicht in Lävulinaldehyd, bzw. Lävulinaldehyddiperoxyd und Lävulinsäure. Wenn die Bestimmung der Molekulargröße als einwandsfrei angesehen werden kann, muß nach den Spaltungsprodukten die oben aufgestellte Formel als bewiesen gelten.

Eine weitere Stütze für diese Strukturformel wurde dadurch erbracht, daß das von Willstätter¹⁾ aus dem Pseudopelletierin abgebaute Cyclooctadien bei der Ozonisierung²⁾ ein Diozonid liefert, welches bei der Spaltung in Succindialdehyd bzw. Bernsteinsäure zerfiel. Hieraus ergab sich für diesen Kohlenwasserstoff die Formel eines Cyclooctadiens (1,5).



Da die Verbindung sich außerordentlich leicht polymerisierte, so erschien die Analogie vollkommen, denn

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1975 (1905); 40, 957 (1907).

²⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 671 (1908).

ich hatte immer damit gerechnet, daß, wenn die Synthese des 1,5-Dimethylcyclooctadiens (1,5) wirklich gelänge, sich dieses Produkt womöglich in statu nascendi in Kautschuk umwandeln würde.

Ich habe nun schon im Jahre 1907¹⁾ darauf hingewiesen, daß eine Formel, die in letzter Linie auf physikalisch-chemische Bestimmungen begründet wurde, immer unsicher ist, solange nicht dafür auf synthetischem Wege der endgültige Beweis erbracht wird. Besonders fällt dieser Umstand aber ins Gewicht, wenn man auf einem so schwierigen Gebiet wie demjenigen der Kautschukarten arbeitet. Trotzdem ich damals sehr große Mühe auf die Reinigung des Diozonides verwandt und, nach den Eigenschaften und Analysenresultaten zu schließen, ein sehr reines Präparat in den Händen hatte, wäre es nicht ausgeschlossen, daß dieses Diozonid als nicht krystallisierender Körper kleine Verunreinigungen enthalten hätte, durch welche dann eine Beeinflussung des Ergebnisses der Molekulargewichtsbestimmung veranlaßt worden wäre.²⁾ Ich zog deshalb schon damals die Möglichkeit in Betracht, daß der Grundkohlenstoff der Kautschukarten einen höheren Kohlenstoffring, z. B. aus 16 Kohlenstoffatomen, enthalten könne, denn ein solcher müßte ganz dieselben Spaltungsprodukte ergeben.

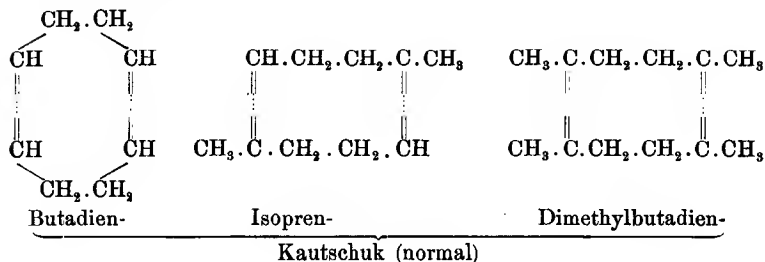
Es war für mich aus diesen Gründen von allergrößtem Interesse, das Verhalten des normalen Butadienkautschuks, der durch Erhitzen des Butadiens für sich oder mit Eisessig erhalten wird, gegenüber Ozon zu studieren.

Nach meiner früheren Auffassung mußte der Grundkohlenwasserstoff des niederen Homologen des natür-

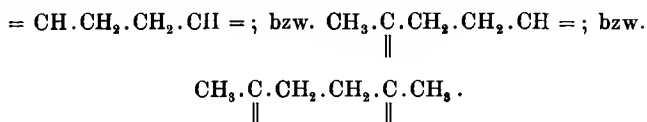
¹⁾ Vortrag über Kautschuk, gehalten auf der Generalversammlung Deutscher Chemiker zu Danzig. Zeitschrift für angewandte Chemie a. a. O.

²⁾ Möglich wäre auch eine partielle Zersetzung des Diozonids beim Auflösen in Eisessig oder beim Sieden in Essigester während der Molbestimmung.

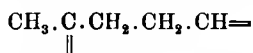
lichen Kautschuks das Cyclooctadien (1,5) sein. Bei der Polymerisierung des Butadiens sollte sich daher in erster Phase dieser Kohlenwasserstoff bilden und bei der Ozonisation wieder zu ihm bzw. seinem Diozonid abgebaut werden. Das Diozonid des Cyclooctadiens ist ja nun bekannt, es ist dadurch charakteristisch, daß es ein weißes, festes, sehr explosives Pulver bildet, welches beim Kochen mit Wasser schwer gespalten wird und hierbei ausnahmsweise die Wasserstoffsuperoxydreaktion nicht liefert. Wie wir nun im experimentellen Teil der vorhergehenden Untersuchung gesehen haben, ist das Ozonid aus dem Butadienkautschuk je nach dem angewandten Lösungsmittel entweder ein Öl, welches die Wasserstoffsuperoxydreaktion liefert und ziemlich leicht durch Wasser gespalten wird, oder ein fester Körper, bei dem sie negativ ausfällt. Letzterer hat große Ähnlichkeit mit dem oben erwähnten Diozonid des Cyclooctadiens. Da das für die Durchführung der Untersuchung nötige Material sehr schwierig zu beschaffen ist, kann ich zurzeit noch kein endgültiges Urteil abgeben, ob bei der Spaltung des Butadienkautschuks wirklich ein Cyclooctadienderivat entsteht oder nicht. Mir scheint aber die Sache für meine Hypothese nicht ungünstig zu liegen. In der vorliegenden Abhandlung habe ich deshalb immer noch die Acht-Ringformeln bei der Diskussion gebraucht. Man könnte natürlich auch folgende Formeln anwenden, die ausdrücken sollen, daß im Kautschukmolekül ein Kohlenstoffring enthalten ist, dessen Ringzahl aber noch nicht bekannt ist:



In diesen bedeuten die punktierten Linien eine beliebige Anzahl dazwischen geschobener Gruppen:



Ob nun außerdem noch eine Polymerisation dieser Ringe erfolgt oder nicht, kann dahingestellt bleiben. Herr Pickles¹⁾ hat kürzlich meine 8-Ringformel einer Kritik unterzogen und eine solche mit viel größerem Kohlenstoffring aufgestellt, indem er dabei annimmt, daß dieser Ring der wirklichen Molekulargröße des Kautschuks entspreche und die Verschiedenheiten der einzelnen Arten durch die Zahl der Glieder



zustande kommen. Er hat nur nicht erwähnt, daß ich bereits früher²⁾ ähnliche Vorstellungen nicht außer acht gelassen habe. An und für sich halte ich derartige Überlegungen für durchaus berechtigt, die Gründe von Pickles, welche ihn bewegen, der größeren Kohlenstoffringformel den Vorzug zu geben, kann ich aber als zutreffend nicht anerkennen.

Erstens habe Berthelot³⁾ bei der Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoff bei 180° hochsiedende Kohlenwasserstoffe erhalten. Ich wundere mich, wie man diese Arbeiten Berthelots heute noch heranziehen kann, wo man doch weiß, daß selbst bei der analogen Reduktion des so beständigen Benzols Umlagerungen vor sich gehen und die Kohlenstoffachtringe so außerordentlich empfindlich sind.

Zweitens hätte ich bei der Molekulargewichtsbestimmung des Nitrosits C selbst gefunden, daß dieses die doppelte Molekulargröße $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7 = \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{H}_{14}$ besäße, woraus

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vortrag Danzig a. a. O.

³⁾ Bull. soc. chim. 11, 33 (1869).

hervorginge, daß die Molekulargröße des Diozonids $C_{10}H_{16}O_6$ nicht richtig sei. Herr Pickles hat wohl außer acht gelassen, daß die meisten Nitrosite der Terpenkörper, mit denen das Kautschuknitrosit sicher verwandt ist, die doppelte Molekulargröße besitzen, so daß gerade dieser Umstand der Formel $C_{10}H_{16}$ besonders gut Rechnung tragen würde. Aber warum hat Herr Pickles zu der Molbestimmung des Nitrosits, welches doch auch amorph ist, größeres Vertrauen als zu derjenigen des Diozonids? Nach meiner Meinung ist viel eher das Diozonid als das Nitrosit ein einheitlicher Körper.

Drittens meint er, daß das Tetrabromid, welches eine hohe Molekulargröße besäße, mit meiner Formel gar nicht in Beziehung zu bringen sei. Hier möchte ich entgegenhalten, daß die Molgröße des Tetrabromids bisher einwandsfrei nicht festgestellt ist und auch so leicht nicht zu bestimmen sein wird, weil man es so schwer ganz rein erhält. Außerdem könnte hier eine Adsorptionsverbindung von Brom an ein höheres Molekül vorliegen, woraus, vorausgesetzt, daß das Tetrabromid wirklich ein höheres Molgewicht als $C_{10}H_{16}Br_4$ besäße, immer noch nicht gegen die 8-Ringformel endgültige Einwendungen erhoben werden könnten.

Diese von Pickles vorgebrachten Bedenken habe ich selbst beachtet, sie schienen mir aber nicht gewichtig genug, um die von mir früher aufgestellte Formel fallen zu lassen. Eigene experimentelle Befunde hat er für seine Anschauungen nicht beigebracht. Man muß die weitere Entwicklung ruhig abwarten, schließlich wird man aber zu klaren Resultaten gelangen.

Ich möchte meine Abhandlung nicht schließen, ohne der ausgezeichneten Hilfe zu gedenken, welche ich durch meine Assistenten, die Herren Dr. Hans von Splawa-Neyman, Dr. Rudolf Koetschau und Dr. Irnfried Petersen, bei der Ausführung der meistens sehr langwierigen Experimentaluntersuchung erfahren habe, und ihnen dafür herzlich zu danken.

Über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte;

von *C. Harries* und *Kurt Gottlob*.

(Eingelaufen am 26. Juni 1911.)

Die Methode von Tilden¹⁾, Terpentinöl durch glühende Eisenröhren zu leiten, um es in Isopren überzuführen, hat große Nachteile. Wir fanden, daß man dieselbe wesentlich verbessern kann, wenn man die Dämpfe von Terpentinöl über glühende Metallspiralen leitet. Man kann dann außerdem den Apparat so einrichten, daß er kontinuierlich arbeitet und zu gleicher Zeit eine Rektifikation des Isoprens von nicht veränderten Terpentinöldämpfen ausführt.

Wir benutzten zuerst eine elektrisch geheizte Platinspirale, die in einem Rundkolben über der Oberfläche der zum schwachen Sieden erhitzten Flüssigkeit aufgehängt ist. Die Dämpfe streichen über dieselbe, werden teilweise zersetzt und gelangen in einen aufsteigenden Kühler, der mit Wasser von 50° gespeist wird. Hier kondensieren sich die unzersetzt gebliebenen Anteile und fließen in den Rundkolben zurück, während die unter 50° siedenden Zersetzungsprodukte den Kühler passieren und oben seitwärts in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Später zeigte es sich, daß man an Stelle der Spirale besser eine Wicklung der Metalldrähte wählt, die derjenigen der Tantallampe nachgebildet ist. Die nebenstehende Zeichnung illustriert die Einrichtung des Apparates der sogenannten „Isoprenlampe“. Der Platindraht ist 120 cm lang, hat einen Widerstand von 9 Ω bei mittlerer Rotglut und bedarf, um diese zu erzielen, etwa 5 Ampère bei 220 Volt. Die Spindel mit dem Platindraht wird in

¹⁾ a. a. O.

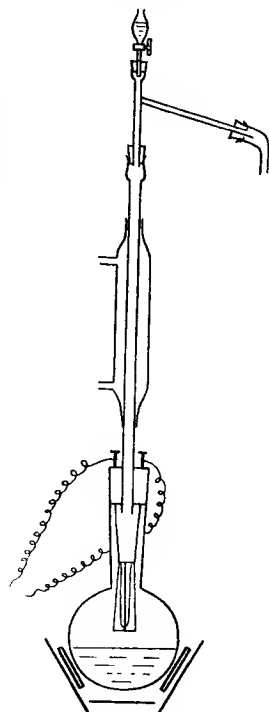
dem Kolben an den kupfernen Zuführungsdrähten aufgehängt.

Das Rohisopren muß einer Rektifikation durch eine Kolonne unterworfen werden, die Fraktion 36° ($35-37^{\circ}$) wird gesondert aufgefangen.

Daß für die Ausbeute von Isopren aus Terpentin der Gehalt an Dipenten (Limonen) im Ausgangsprodukt maßgebend wäre, war nach den Arbeiten von Tilden eigentlich nicht vorauszusehen. Der Nachweis wurde aber in der Weise geliefert, daß r- und l-Limonen und r- und l-Pinen (in käuflicher Form) jedes einzeln der pyrogenen Zersetzung unterzogen wurden. Dabei ergab sich aus dem Pinen eine sehr geringe Ausbeute an Isopren (etwa 1%), während man z. B. aus käuflichem Carven, je nach der Menge des darin vorhandenen Limonens, 30—50 Proz. rektifizierten Kohlenwasserstoff mit einem Brechungswinkel von $i_D 18^{\circ} = 51^{\circ} 20'$ erhält, das ist beinahe reines Isopren, welches den Brechungswinkel $i_D 18^{\circ} = 51^{\circ} 5'$ besitzt.

Auch hier entstehen gasförmige Zersetzungsprodukte, der Rückstand entfärbt nicht mehr Brom und besteht zum Teil aus hochsiedenden, dicken Ölen. Wir beabsichtigen noch die „Isoprenlampe“ für die Zersetzung anderer Produkte zu benutzen.

Kiel und Prag Visocan.



Isoprenlampe.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Würzburg.

Untersuchungen
über die Natur der Phenolaldehyde;
von *Hermann Pauly*.

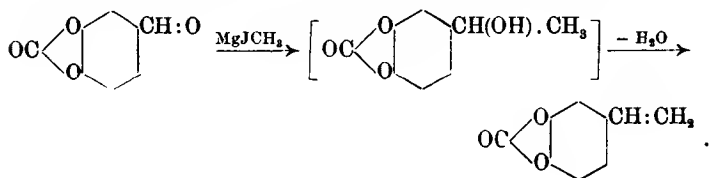
I. Die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe
in den Phenolaldehyden;

von *H. Pauly* und *Richard Frh. v. Buttlar*.

(Eingelaufen am 24. Juni 1911.)

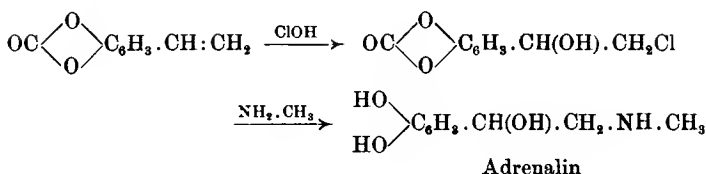
Allgemeiner Teil.

In einer, Versuche zur Synthese des *Adrenalins* enthaltenden, vor einiger Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienenen Mitteilung hatten Pauly und Neukam¹⁾ beiläufig bemerkt, daß das *cyclo*-Carbonat des p-Vinylbrenzcatechins oder 3,4-Dioxystyrols nur in sehr kleiner Menge und unter besonderen Bedingungen aus dem *cyclo*-Carbonat des Protocatechualdehyds mit Magnesiummethyljodid erhalten werden könne.

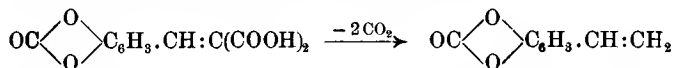


Da diese Vinylverbindung den Angelpunkt der damals geplanten Synthese:

¹⁾ Über einige Derivate des Äthylbrenzcatechins, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4153 (1909); vgl. die Dissertation von K. Neukam, Würzburg 1908.



bildete, so war es von allergrößtem Interesse, die magnesiumorganische Reaktion so zu leiten, daß sie wenigstens einigermaßen glatt verlief; denn die von den Genannten aufgefundene Darstellung des Vinylbrenzcatechincarbonates aus dem *cyclo*-Carbonat der 3,4-Dioxybenzalmalonsäure durch trockne Vakuumdestillation¹⁾



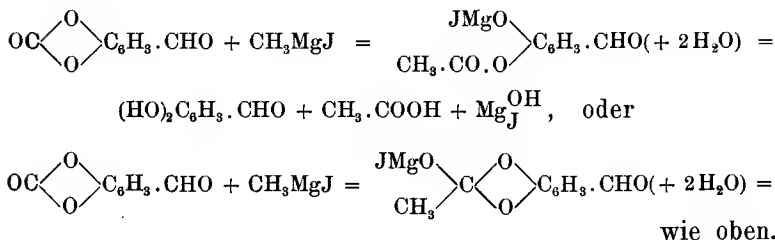
war zur Gewinnung der nötigen größeren Mengen dieser Substanz nicht einfach genug.

Es wurde deshalb von dem einen von uns gemeinsam mit den Herren Dr. Kränzlein und Dr. Schübel eine neue größere und in der mannigfaltigsten Weise variierte Versuchsreihe veranstaltet, deren Ergebnisse sich genau mit den früher erhaltenen deckten, daß nämlich Protocatechualdehydcarbonat sich zwar glatt mit Magnesiummethyljodid und -bromid zu einer losen Komplexverbindung vereinigt, daß aber aus dieser bei der Zerlegung, abgesehen von einer sehr geringen Menge Vinylderivat, stets wieder das Ausgangsmaterial oder freier Protocatechualdehyd zurückgewonnen wird.

An diesem Resultat konnte auch der sonst bewährte Kunstgriff, überschüssige Magnesiumlösung zu verwenden, nichts ändern, denn dies hatte nur zur Folge, daß jetzt der Kohlensäureesterrest angegriffen wurde und bei der Zerlegung der Komplexverbindung mit Schwefelsäure in Form von *Essigsäure* wieder zum Vorschein kam, die als Essigester in reichlicher Menge nachgewiesen werden konnte (Dr. Kränzlein). Die Einwirkung war also nach

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3488 (1907).

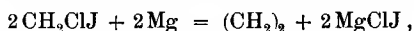
einer der beiden folgenden Reaktionsgleichungen verlaufen¹⁾:



Zugleich hatte auf unsere Bitte hin auch Herr Prof. G. Schroeter, seinerzeit in Bonn, das *cyclo*-Carbonat in seinem Verhalten zu Brom- bzw. Jodessigester und Zink sowie Magnesium untersucht und hier ebenfalls die *völlige Unfähigkeit der Aldehydgruppe zu einer Verkettung* festgestellt. Im Gegensatze dazu konnte der Methylenäther des Protocatechualdehyds, das Piperonal, mittelst der genannten Reagenzien (seiner freundlichen Privatmitteilung zufolge) in lebhafter Reaktion und mit guter

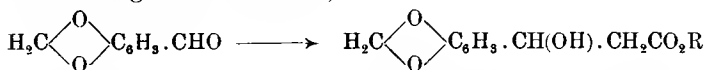
¹⁾ Auf diesbezügliche Experimente nochmals einzugehen, ist hier nicht der Platz, deshalb soll nur erwähnt werden, daß das Vinylbrenzcatechincarbonat allein erhalten wurde — in einer Ausbeute von etwa 0,3 Proz., — als die Kuppelung mit der Magnesiumverbindung in siedendem Toluol vorgenommen wurde.

Es bot sich bei den vielen Versuchen besonders auch Gelegenheit, die Abhängigkeit der Reaktion vom *Reinheitsgrad* der Materialien zu prüfen. Wir glauben dabei beobachtet zu haben — es läßt sich das natürlich nur schwer sicher feststellen, — daß allerreinstes, von Spuren Oxyd möglichst befreites Magnesium mit vollkommen jodfreiem Jodmethyl nicht mehr reagiert. Jedenfalls löst sich das Metall um so leichter auf, je unreiner es ist. Dafür wirken aber anwesende Oxyde nachteilig sowohl auf die Verkettung bei träger reagierenden Stoffen, als auch auf die Beständigkeit mancher Magnesiumverbindungen. So fanden wir, daß unreines Magnesium mit Chlormethyljodid andauernd Äthylen entwickelt:



reines dagegen nach dem Animpfen mit Jod in der Wasserbadwärme eine Magnesiumverbindung gibt.

Ausbeute in den entsprechenden Phenylhydracrylsäure-ester übergeführt werden¹⁾



ebenso, wie sich Piperonal im Gegensatz zum Carbonat auch mit Magnesiummethyljodid glatt synthetisieren läßt.²⁾

Hiernach unterlag es keinem Zweifel, daß mit dem Ersatze der beiden Wasserstoffe in der Methylengruppe des Piperonals durch Sauerstoff zu dem Carbonat des Protocatechualdehyds³⁾



das Aldehydcarbonyl eine wesentliche, jedoch durch Valenzstriche nicht ausdrückbare Veränderung erlitten hatte; denn eine Reihe typischer anderer Aldehydreaktionen, die Herr Dr. Schübel⁴⁾ mit dem Protocatechualdehydcarbonat in dem hiesigen Institut vorgenommen hatte, ließen über die wahre Aldehydnatur dieses Körpers nicht den entferntesten Zweifel aufkommen.

Um diese Zeit erschien eine Abhandlung von Béhal und Tiffeneau⁵⁾ über Synthesen von Phenolen und Phenoläthern mit einer Isoallylseitenkette, die sie gewannen durch Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf eine Anzahl Phenolaldehyde und deren Äther.

Die genannten Forscher fanden dabei, daß Protocatechualdehyd mit Äthylmagnesiumbromid, auch wenn dieses in größerem Überschusse angewandt wird, nur sehr geringe Mengen eines Verkettungsproduktes gibt, die nicht einmal zur Analyse ausreichen.

Etwas bessere Ergebnisse erhielten sie aber bei anderen Aldehyden der Phenolreihe, obwohl auch bei

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1589 (1907).

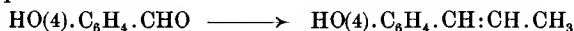
²⁾ a. a. O.

³⁾ Pauly, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3096 (1907).

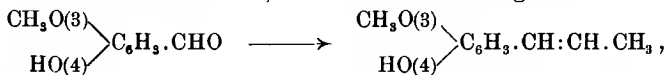
⁴⁾ Dissertation Würzburg 1909 und die folgende Abhandlung.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [4] **3**, 301 (1908); Zentralbl. 1908, I, 1624.

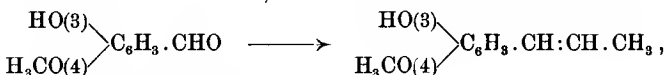
diesen die Ausbeuten stellenweise recht bescheidene waren. So bildete sich aus Paraoxybenzaldehyd p-Propenylphenol



mit 25 Proz. Ausbeute; aus Vanillin Isoeugenol



mit 10 Proz. Ausbeute; aus Isovanillin Isochavibetol



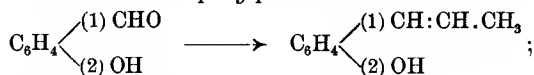
mit 10 Proz. Ausbeute.

Die neutralen Äther der Phenolaldehyde reagierten dagegen alle gut mit Magnesiumäthylbromid.

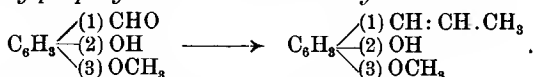
Diesen Befunden sollen zunächst die weiteren folgenden angereicht werden, die von dem einen von uns zum Teil gemeinsam mit Herrn Lockemann im hiesigen Laboratorium erhalten worden sind (die genaueren Angaben darüber finden sich im experimentellen Teile dieser Arbeit).

In ihrem Verhalten gegen Organomagnesiumlösungen gelangten zur Untersuchung der *Salicylaldehyd*, der *m-Methoxysalicylaldehyd* (*o-Vanillin*), dessen *Methyläther* sowie der freie *2,3-Dioxybenzaldehyd* (*o-Protocatechualdehyd*).¹⁾

Von diesen gibt Salicylaldehyd zwei Verkettungsprodukte mit Äthylmagnesiumjodid in einer Gesamtausbeute von etwa 92 Proz. der Theorie, deren eines das noch unbekannte *o-Propenylphenol* oder *o-Anol* ist

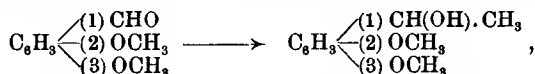


m-Methoxysalicylaldehyd und Äthylmagnesiumjodid zu mindestens 46 Proz. das bisher nicht bekannte *2-Oxy-3-methoxy-propenylbenzol* oder *o-Isoeugenol*



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1813 (1910).

(Da hierbei jedoch nur 15 Proz. unveränderter Aldehyd zurückgewonnen wurden und undestillierbare Rückstände vorhanden waren, so dürfte die Umsetzung mit wenigstens 85 Proz. anzusetzen sein.) Der Dimethyläther des *o*-Protocatechualdehyds gibt mit Methylmagnesiumjodid in einer Ausbeute von 93 Proz. 2,3-Dimethoxyphenylmethylcarbinol



während aus *o*-Protocatechualdehyd mit Magnesiumäthyljodid ein weder destillierbarer noch krystallisierbarer Firnis entstand in einer Ausbeute von mindestens 85 Proz. der Theorie, der in der Hauptsache ein vierfach molekulares *o*-Propenylbrenzcatechin zu sein scheint.

Obwohl nun bei den letztgenannten Substanzen der Orthoreihe die Magnesiumreaktionen einen durchaus guten Verlauf nahmen, so schien es doch angesichts der festgestellten Reaktionsverzögerungen in den übrigen angeführten Fällen wünschenswert, auf allgemeinerer Basis das Verhalten der Phenolaldehyde Aldehydreagenzien gegenüber an Hand des eventuell vorhandenen Literaturmaterials und, falls notwendig, auch durch neue eigene Versuche zu prüfen.

Es hat sich gezeigt, daß die Erscheinung der Reaktionsverzögerung bei dieser Verbindungsklasse nicht auf die magnesiumorganischen Reaktionen beschränkt ist. Die Literatur weist vielmehr eine größere Anzahl von Angaben auf, daß auch andere typische Aldehydreaktionen bei Phenolaldehyden schlecht verlaufen können; und wir werden im folgenden eine durch eigene Beobachtungen nach Möglichkeit ergänzte Zusammenstellung dieser Fälle geben, die ein wenigstens provisorisches Gesamtbild über die Reaktionsverminderung der Phenolaldehyde zu entwickeln ermöglicht.

Dabei soll von einer Hinzuziehung der mehr als zweiwertigen Phenolaldehyde abgesehen werden, weil hier das Material noch außerordentlich spärlich und ohne

Opferung sehr langer Arbeitszeit nicht in hinreichender Weise ergänzbar ist. —

Verlangsamungen oder Störungen der Reaktion zeigen bei freien Phenolaldehyden und ihren Acylderivaten im Gegensatz zu deren neutralen, dem Benzaldehyd sich nähernden Äthern die folgenden Vorgänge:

1. *Die Reaktion von Cannizzaro.*

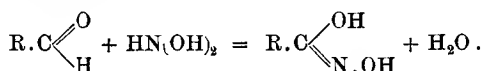
Die bekannte unter dem Einflusse von wäßrigem oder alkoholischem Alkali vor sich gehende intermolekulare Reduktion-Oxydation zu gleichen Hälften der zugehörigen Alkohole und Säuren, die bei Anisaldehyd und Piperonal¹⁾ glatt vonstatten geht, findet bei *o*- und *p*-Phenolaldehyden nicht statt; diese gehen vielmehr erst in der *Alkalischemelze* in die zugehörigen Säuren über, ohne daß hierbei Alkohole beobachtet worden wären.²⁾

2. *Die Benzoinkondensation.*

Siegelingt bei den Äthern Anisaldehyd und Piperonal.³⁾ Betreffs der Oxybenzaldehyde fanden wir in der Literatur nur die Angabe von Zincke und von Biltz⁴⁾, daß *Salicylaldehyd die Kondensation nicht eingehe*.

3. *Die Reaktion von Angeli.*

Mit Dioxynammoniak verwandeln sich Aldehyde in Hydroxamsäuren:⁵⁾



¹⁾ Piperonal soll nach Fittig und Mielch [diese *Annalen* **152**, 40 (1869)] durch kochende alkoholische Kalilauge zu Piperonylsäure „oxydiert“ werden; die genannten Forscher haben, wie ich festgestellt habe, seinerzeit übersehen, daß nebenher fast in der theoretischen Ausbeute von 50 Proz. Piperonylalkohol sich bildet.

Pauly.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 529 (1876); ebenda **12**, 997 (1879); ebenda **14**, 1988 (1881) u. a. m.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 327 (1881); diese *Annalen* **298**, 324 (1897); Journ. Amer. Soc. **32**, 1492 (1910).

⁴⁾ Diese *Annalen* **216**, 316 Anm. (1883) u. **305**, 169 (1899).

⁵⁾ Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **18**, I, 221; Zentralbl. **1909**, I, 1558.

Wie mit Benzaldehyd gelingt die Reaktion mit neutralen Äthern der Phenolaldehyde, ferner aber auch mit m-Oxybenzaldehyd und Isovanillin (m-Oxy-p-methoxybenzaldehyd). Sie versagt nach Angeli und Castellana¹⁾ bei allen Oxyaldehyden mit einem p-ständigen Hydroxyl, nämlich p-Oxybenzaldehyd, Vanillin (p-Oxy-m-methoxybenzaldehyd), Protocatechualdehyd (3,4-) und dessen cyclo-Carbonat. Geringe Ausbeute gibt Salicylaldehyd.

4. Die Acetalisierung nach E. Fischer und Giebe²⁾ mit Alkohol und kleinen Mengen Chlorwasserstoff.

Die Reaktion liefert mittlere Ausbeuten bei Benzaldehyd (50 Proz.), Anisaldehyd (40 Proz.) und Piperonal (35 Proz.). „Schlechtere Resultate gab die Methode bei den aromatischen Oxyaldehyden, dem Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin. Der größere Teil dieser Aldehyde blieb auch nach mehrtägigem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unverändert.“ Auch beim Protocatechualdehyd und dessen Kohlensäureester versagt, wie Herr Dr. Schübel³⁾ im hiesigen Institut festgestellt hat, die Methode von Fischer und Giebe vollständig.

5. Die Acetalisierung nach Claisen mittelst fertig gebildeten oder nascierenden Orthoameisenäthers.

Nach Claisens Angaben hat man sehr gute Ausbeuten an Acetalen beim Anisaldehyd (96 Proz.) und Piperonal (97 Proz.), sie kommen denen des Benzaldehyds (97 Proz.) gleich.⁴⁾ Zufolge einer gefälligen Privatmitteilung von Herrn Geh. Rat Claisen acetalisiert sich auch der Salicylaldehyd vollkommen glatt nach dieser Methode. Wir selbst haben mit liebenswürdiger Zustimmung von Herrn Claisen weitere Phenolaldehyde in ihrem Verhalten zu Orthoameisenmethylläther geprüft, näm-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 3053 (1897).

³⁾ Dissertation, Würzburg 1909.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3907 (1907). Desgleichen auch andere Äther der Phenolaldehyde (siehe die unter Claisens Leitung ausgeführte Dissertation von Lehmann, Kiel 1902).

lich 3- und 4-Oxybenzaldehyd, 2,3-, 2,4-, 2,5-, und 3,4-Dioxybenzaldehyd (2,6- und 3,5-Dioxybenzaldehyd sind noch unbekannt). Die Untersuchung ergab das sehr auffallende Resultat, daß m- und p-Oxybenzaldehyd sich vollkommen glatt acetalisieren — letzterer mit 87 Proz. Ausbeute, — *daß aber sämtliche Dioxybenzaldehyde keine nachweisbaren Mengen an Acetalen liefern.*

6. *Die Naphthocinchoninsäurereaktion von Doebner.*

Doebner hat bekanntlich Aldehyde mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin zu charakteristischen Naphthocinchoninsäuren kondensiert.¹⁾ Die Reaktion geht mit Anisaldehyd und Piperonal gut, wie mit Benzaldehyd. Es lieferten ferner Salicylaldehyd 89 Proz. (Doebner), Metaoxybenzaldehyd 78 Proz., Paraoxybenzaldehyd 40 Proz., 3,4-Dioxybenzaldehyd 55 Proz., Orthovanillin 93 Proz., Isovanillin 80 Proz., Vanillin 55 Proz. an Kondensationsprodukten. *Dagegen versagen 2,3-Dioxybenzaldehyd mit mindestens 95 Proz., 2,4- und 2,5-Dioxybenzaldehyd vollkommen.*

7. *Die Fuchsinchwefelsäurereaktion.*

Nach sorgfältigen Vergleichsversuchen, die wir angestellt haben, reagieren wäßrige Lösungen der neutralen Phenolätheraldehyde sehr stark, wie Benzaldehyd, solche der *cyclo*-Carbonate der beiden Protocatechualdehyde, des 2- und 3-Oxy- und des 2,5-Dioxybenzaldehyds, sowie des *o*-Vanillins mittelstark, *die der beiden Vanilline (3- und 4-Oxy-) sowie des o-Protocatechualdehyds schwach und Lösungen der 4-Oxy-, 2,4- und 3,4-Dioxybenzaldehyde gar nicht.*

Außer den angeführten Fällen haben wir weder in der Literatur noch auf Grund eigener Beobachtungen Abweichungen von der Norm auffinden können.²⁾ Nament-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2020 (1890).

²⁾ Außer etwa der merkwürdigen Erscheinung, daß die Phenolgruppen das Auftreten *stereoisomerer Formen* bei Oximen [Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1912, 1924 (1892); diese Annalen 363, 5 (1908)]

lich enthält das in überreicher Fülle vorhandene Material der Verbindungen mit der Azomethingruppe Ar.C:N , also das der Schiffschen Basen, der Oxime, Hydrazone, Semicarbazone usw. (eine Aufzählung der unzähligen Literaturstellen erscheint entbehrlich) keinerlei Anzeichen für eine abgeschwächte Reaktionsfähigkeit der Phenolaldehydgruppe gegenüber Substanzen mit dem Rest $-\text{NH}_2$.

Auch die Bisulfitaddition und, soweit sie untersucht ist, diejenige von Blausäure scheint nicht zu versagen.

Das gleiche gilt aber vor allem auch von der Mercaptankondensation, die wir zum Vergleich mit der Acetalbildung bei einer Reihe von Mono- und Dioxybenzaldehyden verwirklicht haben. Eine Ausnahme macht hier wie auch sonst öfters der gegen Chlorwasserstoff hochempfindliche Resorcylaldehyd (2,4), der bekanntlich unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel äußerst leicht farbige Harze bildet (Tiemann) und dadurch anderweitig beabsichtigten Prozessen zuvorkommt.

Endlich scheint auch nach dem, was bisher darüber bekannt ist, der Kondensierbarkeit mit reaktionsfähigen Methylengruppen, soweit die Natur der Phenolaldehyde dabei in Betracht kommt, keinerlei Hindernis im Wege zu stehen (außer vielleicht räumlichem).

Der besseren Übersicht halber stellen wir das besprochene Material in einer Tabelle (S. 240) noch einmal zusammen.

I. Erörterungen über die Ursachen des abnormen Verhaltens der Phenolaldehyde.

Es hat leicht etwas Mißliches, negative Resultate zur Basis theoretischer Erörterungen zu machen, namentlich wenn dieselben, wie es die Zusammenstellung zeigt, an Vollständigkeit zu wünschen übrig lassen. Allein bei

und *Trithioverbindungen* [Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1441 (1891); diese *Annalen* **277**, 339 (1893); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 136 (1896)] der Phenolaldehyde *verhindern*.

| Reaktionen | Aldehyd- phenoläther (Anisaldehyd, Piperonal usw.) | Monoxy- benzaldehyde | | | Vaniline o-iso-gew. | | | | Dioxy- benzaldehyde | | | | Cyclocarbonat der Dioxy- benzaldehyde | |
|--|--|-------------------------|-----|-----|------------------------|----------|----------|----------|------------------------|--------------|------|------|---|----|
| | | 2- | 3- | 4- | Oxy: Methoxy: | 2- 3- | 3- 4- | 4- 3- | 2,3- 2,4- | 2,5- 3,4- | 2,3- | 3,4- | | |
| I. "Cannizzaro" [Alkohol-Kahl] | +++ | — | — | — | | | | — | — | — | — | — | | |
| II. Benzoinkondensation [KCN] | +++ | — | — | — | | | | | | | | | | |
| III. Acetalisierung "Fischer" [Alkohol + HCl] | ++ | — | — | — | | | — | — | | | | | | — |
| IV. Acetalisierung "Claisen" [mit CH(OR) ₃ usw.] | +++ | +++ | +++ | +++ | | | | | — | — | — | — | | — |
| V. Hydroxamsäurebildung "Angel" [mit NH(OH) ₂] | +++ | + | +++ | — | | | +++ | — | | | | — | | — |
| VI. "Grignard" [CH ₃ MgHlg u. C ₂ H ₅ MgHlg] | +++ | +++ | | + | +++ (?) | | + | + | +++ (?) | | | — | | — |
| VII. "Doebner" ^δ [CH ₃ COCOOH, C ₁₀ H ₇ NH ₂] | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | | +++ | ++ | — | — | — | ++ | | |
| VIII. Fuchsin-schweifige Säure | +++ | ++ | ++ | — | ++ | | + | + | + | + | ++ | — | ++ | ++ |

Es bedeutet: +++ Reaktion geht sehr glatt, oder gibt gute (über 75 Proz.) Ausbeute an Reaktionsprodukt.

++ Reaktion geht mittelmäßig, oder gibt mittlere (bis etwa 60 Proz.) Ausbeute an Reaktionsprodukt.

+ Reaktion geht schlecht, oder gibt geringe (bis etwa 30 Proz.) Ausbeute an Reaktionsprodukt.

— Reaktion geht nicht oder nur spurenweise.

einem so umfang- und reaktionsreichen Gebiet, wie es das der Oxybenzaldehyde ist, würde das experimentelle Material ins Ungemessene wachsen, wollte man versuchen es auch nur einigermaßen zu vervollständigen, um alle denkbaren Einwände, die so leicht gegen negativ oder mit schlechter Ausbeute verlaufene Reaktionen zu erheben sind, zu widerlegen. Aber auch dann würden zu einem wirklich zuverlässigen Vergleiche nur graphische Darstellungen, die in jeder Phase der unter vollkommen gleichen Bedingungen verlaufenen Reaktion das Mengenverhältnis des neugebildeten zu dem Ausgangskörper erkennen ließen, genügen. Die Literatur enthält aber meist nichts über die Menge des unangegriffenen Ausgangsproduktes und selbst Ausbeutezahlen fehlen zuweilen. Wesentlich wäre ferner die ebenfalls meist fehlende Feststellung, ob die Ausbeute nicht durch *Nebenreaktionen* verringert wird, denn dann dürfte ihre Herabsetzung nicht einer Reaktionsverminderung zugeschoben werden. Wir selbst haben allerdings gesehen, daß meist *keine* Nebenreaktionen, sondern im allgemeinen nur Reaktionsverzögerung vorlag, so daß wir dies mit einer gewissen Berechtigung auch für die Mehrzahl der anderen Fälle annehmen zu dürfen glauben.

Im übrigen sind wir der Meinung, daß wenn, wie es hier der Fall ist, eine ganze Gruppe chemisch eng zusammengehöriger Verbindungen gegenüber einer größeren Anzahl durchaus heterogener Reaktionen sich ähnlich verhält, und zudem die betreffenden Feststellungen von einer Reihe zuverlässiger Forscher unabhängig voneinander und bei den verschiedensten Gelegenheiten gemacht worden sind, man jedenfalls hinter den Erscheinungen mehr suchen darf, als die bloße Ungeschicklichkeit der Experimentatoren oder den Zufall einer ungünstig verlaufenen Reaktion. Wichtig ist auch zunächst, wo es sich vorläufig lediglich um qualitativ ausgeführte Versuche handelt, nur, daß innerhalb gewisser Grenzen die Erscheinungen wenigstens unter annähernd den

gleichen Bedingungen festgelegt worden sind, was auf alle Fälle einen gewissen Vergleich zuläßt.

Die *Tabelle* zeigt nun, daß die Reaktionsverlangsamung *nicht immer schon mit dem Eintritt des ersten Hydroxyls erscheint, meist aber deutlich mit dem des zweiten. Dabei spielt, wie die Fälle V, VI, VII und VIII zeigen, die para-Stellung eine interessante, hervortretende Rolle.*

Ferner bieten in jedem einzelnen Falle die Störungen ein anderes Bild dar, was sich durch den Charakter der einzelnen Reaktionen erklärt. Offenbar treten zu den durch die Natur der Phenolaldehyde verursachten Wirkungen andere durch die Art der jeweiligen Reaktion bedingte hinzu. So fällt bei der Doebnerschen Reaktion auf, daß die Oxysalicylaldehyde versagen, was man versucht sein könnte, durch eine sterische Hinderung seitens des *o*-Hydroxyls zu erklären, die zu der Erschwerung durch die zwei Phenolhydroxyle noch hinzukommt.

Im allgemeinen scheint jedoch sterische Behinderung durch die Hydroxylgruppen nicht verursacht zu werden, vielmehr deutet der Umstand, daß gerade die Orthoverbindungen mit am besten reagieren, darauf hin, daß die Hydroxylgruppen selbst in ihrem reaktionsschädigenden Einflusse durch andere zu ihnen in Nachbarstellung befindlichen Substituenten beengt werden. Ähnliches konstatieren auch Biltz und Amme¹⁾ bei ihren Oxydationen aromatischer Aldehydrazone zu Benzilosazonen. Sie finden, daß Luftsauerstoff die *m*- und *p*-Oxybenzaldehydrazone nicht zu Osazonen oxydiert. Steht aber Hydroxyl in *o*-Stellung, wie im Salicylaldehydrazon, oder ist ihm in der *m*- oder *p*-Stellung CH₃, Br, J oder NO₂ benachbart, so findet der Oxydationsprozeß ungehindert wieder statt.

Eine besondere Stellung unter den aufgeführten Reaktionen nimmt die mit fuchsinschwefliger Säure ein. Hier spricht neben anderen Wirkungen deutlich *die Ionisation* der Phenolwasserstoffe mit. Das folgt daraus,

¹⁾ Diese Annalen 321, 3 (1902).

daß die neutralen Carbonate — wenn auch etwas schwächer, als die Äther — besser reagieren, als die entsprechenden freien Phenole. Merkwürdig ist das starke Reagieren des Gentisinaldehydes mit der Hydrochinonstellung der beiden Hydroxyle (2,5); jedoch fällt auf, daß *die Reaktion mit fuchsinschweflicher Säure der Eigenfarbe der Oxybenzaldehyde parallel läuft*, indem der etwas weniger stark gelb, als der Gentisinaldehyd gefärbte *o*-Protocatechualdehyd (2,3-) ebenfalls, jedoch entsprechend schwächer, als dieser reagiert, und von den Vanillinen am stärksten das allein gelbgefärbte *o*-Vanillin. Der an sich farblose Salicylaldehyd und der *m*-Oxybenzaldehyd, die beide ebenfalls mittelstarke Rotfärbung geben, lösen sich wenigstens gelb bzw. schwachgelb in Alkali im Gegensatz zum nichtreagierenden und sich farblos in Alkali lösenden *p*-Oxybenzaldehyd. Protocatechualdehyd löst sich zwar auch gelb, doch ist bei ihm die störende Wirkung der beiden Phenolgruppen, deren eine überdies in *p*-Stellung steht, schon zu mächtig, als daß die Fuchsinfärbung noch aufkommen könnte (natürlich nur unter den gewählten Vergleichsbedingungen, denn ungelöster Aldehyd rötet unter Umständen).

Bei den übrigen Fällen glauben wir aber, daß die *Acidität der Phenolaldehyde keinen wesentlichen Einfluß bei dem Versagen der Reaktionen ausübt; sie ist eine hiervon unabhängige Nebenerscheinung*. Das folgt daraus, daß

1. *o*-oxysubstituierte Aldehyde besser reagieren, als *p*-substituierte, obwohl *o*-Oxybenzaldehyd zufolge Titration und Leitfähigkeitsmessungen eine mindestens ebenso starke Säure ist, wie die Paraverbindung (siehe die folgende Mitteilung);

2. Dioxybenzaldehyde im allgemeinen schlechter reagieren, als Monoxybenzaldehyde, trotzdem sie Titrationen zufolge — vorausgesetzt, daß *o*- oder *p*-Substitution in beiden Fällen vorliegt — sich wie diese einbasisch in wäßrig-alkoholischer Lösung titrieren und ferner 4-Mono- und 3,4-Dioxybenzaldehyd zufolge Leitfähigkeits-

messung (siehe folgende Mitteilung) nahezu gleich starke Säuren sind:

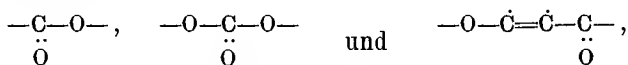
3. die neutralen Cyclocarbonate nicht besser reagieren, als die freien Phenole (Ausnahme: die schon besprochene Reaktion VIII).

All dies führt zu der Schlußfolgerung, daß weniger die Hydroxylgruppe als solche, als vielmehr *das Vorhandensein des phenolischen Sauerstoffatoms bei den Verlangsamungen*, die die Aldehydreaktionen der Phenolaldehyde zeigen, *das maßgebende Moment* ist. Dabei ist nun von eminenter Bedeutung, mit welcher Art von Atomgruppen dieses Atom außenseitig verbunden ist, indem Alkyl im Gegensatze zu Wasserstoff (Metall) und Acyl die benachteiligende Wirkung nahezu bis zum Verschwinden aufhebt. (Die noch hinzukommende spezielle Wirkung der drei Orte am Benzolkerne ist schon oben erwähnt worden.)

II. Vergleich der Phenolaldehyde mit anderen Oxy-carbonylverbindungen.

Es liegt nahe, zum Zwecke des Verständnisses der dargelegten Erscheinungen einen vergleichenden Blick auf andere Atomkombinationen zu werfen, in denen ebenfalls eine offenkundige, gegenseitige Beeinflussung zwischen einem Carbonyl und einem Hydroxyl-, bzw. Äthersauerstoffatom stattfindet.

In Betracht zu ziehen sind hier vornehmlich die Atomgruppierungen



wie sie in der Carboxyl-, der Kohlensäure- und der Oxy-methylenketongruppe sich finden.

Alle drei Typen sind hier instruktiv.

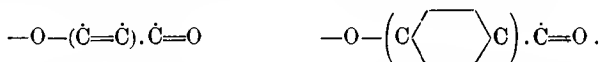
a) In der Carboxylgruppe ist die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls infolge der unmittelbaren Verknüpfung mit dem Sauerstoffatom, auch in den Estern, im Vergleich mit dem Aldehyd- und Ketoncarbonyl bis auf ein

Minimum herabgedrückt, das Carbonyl reagiert im allgemeinen nur noch mit metallorganischen Verbindungen (zink- und magnesiumorganischen Alkyl- und Arylkörpern und Alkylaten usw.), die es unter „Aufrichtung“ seines Sauerstoffes addiert.¹⁾ Die Additionsfähigkeit wird als die Vorbedingung für eine eventuell nachfolgende Synthese angesehen.

b) Die Ester der Kohlensäure kombinieren sich zwar noch mit Organomagnesiumkörpern²⁾, sind aber zu einer der Acetessigesterbildung analogen „Esterkondensation“ (W. Wislicenus) nicht mehr geeignet³⁾; was den Schluß erlaubt, daß eine intermediäre Addition von Natriumalkylat an das Carbonyl nicht mehr stattfindet, und dieses infolge seiner Verknüpfung mit einem zweiten Sauerstoffatom an Reaktionsfähigkeit und „reaktiver Wirkung“ eine noch weitere Einbuße erlitten hat.

c) Die Oxymethylenketoverbindungen aber bieten das meiste Interesse dar, weil sie ihrem Baue nach den Phenolaldehyden näher stehen, als die beiden anderen Klassen.

Denn in beiden steht zwischen dem Carbonyl und dem Hydroxylsauerstoff als Vermittler und Überträger der gegenseitigen Beeinflussung ein ungesättigtes System, wenn man den Benzolkern als Ganzes betrachtet.



Das muß zur Folge haben, daß die Wirkungen gegenüber den in der Carboxyl- und der Kohlensäuregruppe sich abspielenden abgedämpft und modifiziert zutage treten, was ja in der Tat der Fall ist. (Daß hierbei die ungesättigte Gruppe eine aktive Rolle spielt, läßt ein Vergleich der sauren Oxymethylenketone $HO.CH:CH.CO.R$ mit den lediglich Alkohol- und Ketonnatur ver-

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 709 (1905).

²⁾ Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 561 (1908).

³⁾ W. Wislicenus und Silberstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1825 (1910).

einigenden β -Oxyketonen $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ sofort erkennen.)

Demgemäß sind die Oxymethylenketone und die Phenolaldehyde etwas schwächere Säuren, als die entsprechenden Carboxylverbindungen¹⁾ (ein ungesättigtes Kohlenstoffsystem vermag für sich, wie man aus dem geringen Aciditätsgrad der Phenole [vgl. die folgende Mitteilung] schließen kann, nur eine sehr geringe sauermachende Wirkung auszuüben) und ihre Aldehyd- bzw. Ketonfunktion ist nicht verschwunden, sondern nur hier und da beeinträchtigt.²⁾

Für die Erzielung des Säurecharakters muß das Hydroxyl sich an dem β -Äthenkohlenstoffatom (vom

¹⁾ Leitfähigkeitsmessungen an Oxymethylenketokörpern mit nur einem Carbonyl sind bisher nicht ausgeführt worden. Solche mit zweien, wie Oxymethylenacetessigester und Oxymethylenacetylaceton [siehe diese *Annalen* **297**, 1 (1897)], sind zwar ein wenig stärkere Säuren, als Essigsäure ($K = 0,003$ und $0,0022$ gegen $0,0018$ für Essigsäure), dagegen viel schwächer, wie Ameisensäure ($K = 0,021$) mit der strenggenommen allein verglichen werden darf, wenn die Oxymethylengruppe kein Methyl, sondern nur Wasserstoff trägt.

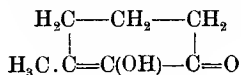


Es ist aber mit Bestimmtheit zu erwarten, daß Oxymethylenmonoketoverbindungen bei der Leitfähigkeitsmessung sich als schwächere Säuren erweisen werden, wie selbst Essigsäure.

²⁾ Bei den Oxymethylenketonen ist dies bisher nicht besonders festgelegt worden. Es muß jedoch auffallen, daß in der Literatur niemals Dioxime und Osazone derselben beschrieben sind auch in Fällen, wo nicht sofort Übergang in Isoxazole bzw. Pyrazolone erfolgt. So leitet sich von dem gegen Hydroxylamin eingehend untersuchten Oxymethylencampher nur das Monoxim $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$.

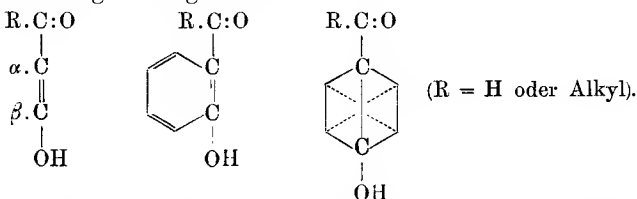
$\text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ ab [diese *Annalen* **281**, 348 (1894)], während doch z. B. vom Campherchinon das Dioxim bekannt ist, $\text{C}_8\text{H}_{14} : (\text{C} : \text{NOH})_2$. Mündlich teilt mir Hr. Geh. Rat Claisen, der beste Kenner dieser Verbindungsgruppe, noch mit, daß die Natriumverbindungen der Oxymethylenketone mit freiem Hydroxylamin überhaupt nicht reagieren und daß allgemein die Oxymethylenketone bezüglich der Reaktionsfähigkeit des zweiten Carbonyls den α - und γ -Diketonen unbedingt nachstehen.

Carbonyl aus gesehen) befinden; vom α -Enolketontypus —C=C(OH)—C=O sich ableitende hydroaromatische Verbindungen — aliphatische tautomerisieren sich sofort zu α -Diketonen¹⁾ — besitzen kaum Säurenatur; der Körper



wird von kalter, wäßriger Natronlauge nur schwer aufgenommen.²⁾

Diese Tatsache kann eine Deutung geben für die Erscheinung, daß bei den Phenolaldehyden besonders die *o*- und *p*-Verbindungen einen deutlichen Säurecharakter zeigen, denn man kann sie, wenn man im Benzol Bindungen, wie in der Kekulé'schen und Dewarschen Formel (etwas modifiziert) annimmt, mit den β -Enolketoverbindungen vergleichen:



Es liegt indessen auf der Hand, daß die Analogie der Oxybenzaldehyde mit den Oxymethylenketonen trotzdem keine weitgehende sein kann. Dafür ist der Benzolkern doch zu verschieden von einer gewöhnlichen Doppelbindung. Seine größere Stabilität und der Umstand, daß die Phenolgruppen in einer im allgemeinen nicht umlagerungsfähigen, tertiären Bindung sich befinden, ermöglichen ihnen nicht, wesentlich andere Reaktionen zu zeigen, als die übrigen Phenole, und so kommt ihre Ähnlichkeit mit den Oxymethylenketonen eigentlich nur in ihren Eigentümlichkeiten als Säuren zum Vorschein.

Dies haben auch schon Bishop, Claisen und Sinclair³⁾ erkannt, als sie den Oxymethylencampher

¹⁾ Pauly und Lieck, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 500 (1900).

²⁾ Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1178 (1902).

³⁾ Diese Annalen **282**, 113 (1894).

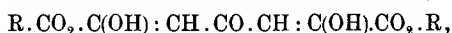
mit dem Salicylaldehyd verglichen — allerdings um zu zeigen, daß der erstere kein Aldehyd sei.

Sie finden eine Ähnlichkeit zwischen beiden in dem Aussehen ihrer Kupfer- und Eisensalze.

Wir möchten dem hinzufügen, daß man auch die gelbe Farbe sowohl bei den freien Säuren selbst beider Klassen, als auch deren Alkali- und Erdalkalisalzen antrifft, vorzüglich wenn auf ein Carbonyl *zwei* saure Hydroxyle kommen.

So ist von den Phenolaldehyden blaßgelb der *o*-Protocatechualdehyd, citronengelb der Gentisinaldehyd und mehr oder weniger gefärbt die Salze des Salicylaldehyds, *m*-Oxybenzaldehyds, des *o*- und *iso*-Vanillins, der beiden Protocatechualdehyde und des Gentisinaldehyds.

Von den Dioxymethylenketoverbindungen ist selbst gelb die Dienolform des Acetondioxalesters¹⁾,



gelbe Salze geben, wie bekannt, der Acetondioxalester, das Diacetylaceton und wahrscheinlich auch das Dioxymethylenaceton, die sämtlich Derivate der Grundform $\dot{\text{C}}(\text{OMe})\text{:CH.CO.CH:C}(\text{OMe})$ sind.

Aber auch hinsichtlich Bildung und Zerfall ist eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den beiden Verbindungsgruppen nicht zu verkennen. Beide entstehen aus Derivaten der Orthoameisensäure, die das Formyl- bzw. Oxymethylenkohlenstoffatom hergeben. In den Oxymethylenketoverbindungen können dieses die Äther liefern²⁾, in den nach der Reimerschen Reaktion sich bildenden *o*- und *p*-Phenolaldehyden entstammt es dem Chlorid, dem Chloroform.

Auch die Spaltung ist in beiden Fällen eine analoge: die Oxymethylenketone zerlegen sich in Ameisensäure und die zu ihrer Synthese dienende Ketoverbindung,

¹⁾ Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3733 (1904).

²⁾ Claisen, diese Annalen **297**, 57 (1897).

die *o*- und *p*-Phenolaldehyde spalten ebenfalls Ameisensäure bzw. Kohlenoxyd ab, wenn man sie mit konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ oder Hydroperoxyd²⁾ behandelt.

III. Die Phenolaldehyde und die neueren Theorien.

Über die Vorgänge, die sich an Oxymethylenketonen einerseits und Oxybenzaldehyden andererseits abspielen, könnte man sich nun, wenn man die Beobachtungen namentlich von Harries³⁾ über die Wirkung verwertet, die ein Carbonyl auf eine benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung ausübt, folgende Vorstellung machen. Harries fand bekanntlich, daß in α,β -ungesättigten Ketonen mit der Kette $C:C:C:O$ das *Carbonyl die Nachbarkohlenstoffdoppelbindung* manchen Reagenzien gegenüber *aktiviert* und *dabei selbst eine gewisse Einbuße an Reaktionsfähigkeit erleidet*. Überträgt man diese Erfahrung auf die Oxymethylenketone, so würde in diesen die Kohlenstoffdoppelbindung auf Kosten des Carbonyls verstärkt werden, wodurch auf der anderen Seite das anhängende Hydroxyl stärker sauer würde. — Analog könnte bei den Oxybenzaldehyden zunächst das Carbonyl den ungesättigten Benzolkern aktivieren und nun die Azidität der Phenolgruppen erhöht werden. Das hätte aber zur Voraussetzung, daß auch schon der Benzolkern im *Benzaldehyd* sich durch eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit vor dem *Benzol* auszeichnete, ähnlich wie die Doppelbindung in den α,β -ungesättigten Ketonen gegenüber der gewöhnlichen. Man sollte also erwarten, daß der Kern des Benzaldehyds leichter als Benzol z. B. mit Halogenen reagieren würde. Dies trifft jedoch nicht zu, da Chlor und Brom bekanntlich den Wasserstoff der Formylgruppe substituieren und nicht den Kern.⁴⁾

¹⁾ Bistrzycki und Fellmann, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 772 (1910).

²⁾ Dakin, Zentralblatt 1910, I, 634.

³⁾ Diese Annalen 330, 185 (1903).

⁴⁾ Vgl. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2473 (1881).

Damit verbleiben vorläufig für die Tatsache, daß die Aldehydphenole saurer sind, als die gewöhnlichen Phenole, nur die folgenden zwei Erklärungsmöglichkeiten: entweder besteht zwischen dem Formyl und den Phenolgruppen eine direkte, den Benzolkern außer acht lassende Beziehung, oder der Benzolkern ist im Benzaldehyd anderer Natur als in den Oxybenzaldehyden, bzw. in den Phenolen anders geartet, als im Benzol selbst.

Die erstere Annahme würde bedingen, daß die Hydroxylgruppen in allen drei Stellungen der Formylgruppe näher stehen als etwa in den aliphatischen α -Oxyaldehyden bzw. -ketonen, weil die Azidität derselben größer ist, als z. B. diejenige von *d*-Fructose und *d*-Glucose. So besitzt von den drei Monoxybenzaldehyden der am schwächsten leitende *m*-Oxybenzaldehyd (s. d. folgd. Mitt.) eine Dissoziationskonstante von etwa $K=10^{-8}$ bis 2×10^{-9} , während nach Euler die Werte für Glucose und Fructose¹⁾ nur $K = 3,6 \times 10^{-13}$ und $1,8 \times 10^{-13}$ sind; die gemachte Annahme ist also im höchsten Grade unwahrscheinlich.

Es kommt somit nur die andere in Betracht, daß *in den Oxybenzaldehyden und Phenolen der Benzolkern anderer Natur ist, als im Benzaldehyd und im Benzol*. Merkwürdigerweise gelangt man so zu dem gleichen Resultate, zu dem auch Beobachtungen rein physikalischer Natur bereits geführt haben. Die vergleichende Untersuchung des Benzols und der Phenole in optischer und magnetooptischer Hinsicht, sowie gegen Teslaströme und Radiumstrahlen²⁾ hat ebenfalls zu der Ansicht geleitet, daß der Zustand des Benzolkerns bei Einführung einer Hydroxylgruppe derart verändert wird, daß dieser aus einer gesättigteren Form in eine ungesättigtere übergeht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 350 (1906).

²⁾ Vgl. hierzu die Ausführung in Henrich, Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, Braunschweig 1908, S. 180 ff.

Kauffmann¹⁾ will diese Verschiedenheit dadurch zum Ausdruck bringen, daß er dem *Benzol* die Armstrong-Baeyersche, dem *Phenol* aber die Kekulésche Formel beilegt.



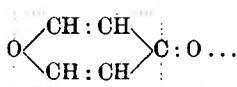
Benzol



Phenol (nach Kauffmann).

Nun haben wir zwar oben den Salicylaldehyd zum Zwecke des Vergleichs mit den Oxymethylenketonen ebenfalls mit der Kekuléschen Formel geschrieben, möchten uns damit aber für die Valenzverteilung in den Oxybenzaldehyden auf diese Formel keineswegs festlegen, schon aus dem Grunde nicht, weil diese Verbindungen untereinander ein doch zu verschiedenartiges Aussehen besitzen.

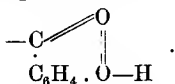
Überhaupt erscheint es uns fraglich, ob man durch Valenzstriche die Verteilung und Verschiebung der Kräfte in ihnen richtig darstellen kann, auch wenn man die Thieleschen Partialvalenzen zu Rate zieht. Wie leicht die Anwendung der letzteren irreleiten kann, zeigte sich vor einiger Zeit, als es sich um die Frage handelte, an welchem Sauerstoffatom Pyron, das Anhydrid des Dioxymethylenacetons, Kaliummethylat und ähnliche Körper addiere.²⁾ Die Partialvalenztheorie ließ nur einen Ort der Addition voraussehen, nämlich das Carbonylsauerstoffatom, das, wie man sieht, allein noch über einen Valenzrest verfügt:



¹⁾ Die *Auxochrome*, Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 1907.

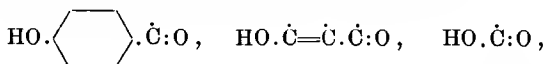
²⁾ Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3742 (1904) und **38**, 1465 (1905). Pyrone liefern bekanntlich auch *keine Oxime* und *keine Hydraxone*.

und auf diese Weise indifferent. Man könnte also versucht sein, die Reaktionsverminderung der Phenolaldehyde durch eine analoge Formel zu erklären.

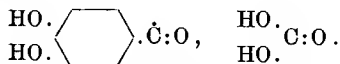


Gegen diese Auffassung sprechen aber nicht nur physikalische¹⁾, sondern vor allem auch reaktionschemische Gründe. Namentlich der, daß dann die Neutralisation zwischen der Partialvalenz des Carbonyls und den Nebenvalenzen des Hydroxylsauerstoffs eine noch vollkommenere bei den Äthern und Estern sein müßte, weil nach Baeyer und Villiger²⁾ durch Alkyle die Basizität und damit die Vierwertigkeit des Sauerstoffs stärker hervortritt. Es müßte also die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den Äthern und Estern noch geringer sein, als in den Wasserstoffverbindungen, was bekanntlich den Tatsachen schroff widerspricht.

Welche Anschauungen sind nun aber mit den fraglichen Erscheinungen zu verbinden? Sehen wir zunächst von jeder Voraussetzung ab und stellen die drei Typen von Oxycarbonylverbindungen nebeneinander



so zeigt sich eine sukzessive Zunahme der Säure-, und eine Abnahme der Ketonfunktion, die durch ein zweites Hydroxylsauerstoffatom im Einzelfalle noch weiter vermindert wird.



Die Abnahme der Ketonfunktion und die Zunahme der Ionisation sind also bis zu einem gewissen Grade reziproker und vor allem gradueller Art; ein prinzipieller Unterschied zwischen Keton- und Carboxyl-carbonyl kann nicht gefunden

¹⁾ Redgrove, Chem. News 99, 109 (1909); Zentralblatt 1909, I, 1325; ferner Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3623 (1909) Anm.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2679 (1901) und 35, 1201 (1902).

werden und es ist deswegen jeder Versuch, die beiden Gruppen strukturellchemisch zu unterscheiden, zwecklos.

Versuch einer Erklärung durch die Valenzelektronentheorie von Joh. Stark.

Eine zufriedenstellende Begründung dieser Erscheinungen vermag unserer Meinung nach nur die Theorie des Physikers Joh. Stark zu geben, die die Atom- und Valenzfrage auf elektroatomistische Basis stellt und sie so zu lösen versucht.¹⁾ Die Anschauungen Starks haben bisher auf dem organisch-reaktionschemischen Gebiete eine Anwendung nicht gefunden, ja sie scheinen überhaupt in Chemikerkreisen noch wenig beachtet zu sein.

Wir sehen uns deshalb des besseren Verhältnisses halber genötigt, sie an dieser Stelle etwas ausführlicher zu entwickeln, wollen uns aber auf das beschränken, was davon lediglich den Organiker interessiert.²⁾

¹⁾ Die Valenzlehre auf atomistisch-elektrischer Basis. *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik* Bd. 5, 137 (1908).

²⁾ Ein volles Verständnis dieser Theorie kann natürlich nur das Studium der Originalpublikation von Stark vermitteln, das wir um so mehr empfehlen, als es sich hier um Vorstellungen handelt, die sehr viel für sich haben, indem sie vor allem erklären, warum auch Atome, zwischen denen kein ausgesprochen polarer Gegensatz besteht, einander fest binden können. Dadurch, daß sie ferner die Erscheinungen der Lichtabsorption und -emission, die Bildung von Molekular- und Komplexverbindungen, die Ionisation und endlich das periodische System unter den gleichen Gesichtspunkt, nämlich den der Valenzelektronen stellen, gewinnen sie eine universelle Bedeutung, die vordem keine Atomtheorie besessen hat. Obwohl Stark in seinen Ausführungen sich hauptsächlich, soweit er das organische Gebiet streift, auf die Lichtabsorption bezieht, so dürfte seine Theorie vielleicht eine weit größere Zukunft in reaktionschemischer Hinsicht besitzen, wenn sie sich auf die Dauer bewähren sollte. Auf der anderen Seite liegt eben auch hier ihr empfindlichster Prüfstein.

Auf dem Gebiete der Lichtabsorption durch organische Verbindungen ist neuerdings Ley für die Starksche Theorie eingetreten in „Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen“. Leipzig 1911.

Die Theorie basiert auf der von der modernen Physik festgestellten Tatsache, daß die negative Elektrizität atomarer Natur sei und von der Masse des chemischen Atoms getrennt werden kann, während die positive Elektrizität ohne Verbindung mit Masse nicht bekannt ist. Gemäß den Entwicklungen Starks setzen sich die Atome derart aus negativer und positiver Elektrizität zusammen, daß an der Oberfläche eines Atomes (die bei der Theorie allein zur Betrachtung kommt) *ausgedehnte positiv geladene Sphären (oder Regionen) liegen, zwischen denen oder über denen punktartige negative Elektronen sich befinden, welche letztere von Stark Valenzelektronen genannt werden*, weil sie die Rolle der Valenz ausüben.¹⁾ Die Bindung zweier chemischer Atome A und B (Fig. 1) wird dadurch herbeigeführt, daß ein Teil des Kraftfeldes eines Valenzelektrons E^1 von dem positiven Kraftfeld des eigenen Atomes A, zu dem es ursprünglich allein in Beziehung steht, solange das Atom nicht mit einem zweiten in Bindung tritt, sich fort und einem positiven Kraftfeld des neuen Atomes B zuwendet. Das gleiche findet statt zwischen dem negativen Valenzelektron E^2 des ebenfalls zunächst einwertig gedachten anderen Atoms B und dem positiven Kraftfeld der Masse des ersteren Atoms. Dies ist nach Stark das Wesen einer *gesättigten*, bisher „einfach“ genannten *Bindung* zwischen zwei einwertigen Elementen.

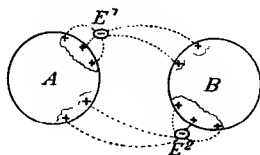


Fig. 1.

Neben diesen kommen in organischen Formeln noch die von Stark als „*geloockerte*“ bezeichneten Valenzelektronen in Betracht. Sie sind freie, unabgesättigte

¹⁾ Die Hypothese, daß die Atome durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden, wird heute von mehreren Physikern vertreten. Vgl. P. Lenard, Äther und Materie, Vortrag, Heidelberg 1911.

Valenzen in dem bisherigen Sinne und sind dann — natürlich nur an mehrwertigen Atomen — vorhanden, wenn diese *nur einen Teil* ihrer Valenzelektronen zur Bindung an andere Atome verwenden. Der Begriff der „doppelten“ Bindung existiert also hier nicht. In gewissem Sinne entsprechen die gelockerten Valenzen den Thieleschen Partialvalenzen mit dem Unterschiede, daß die Starksche Theorie eine gegenseitige Absättigung von Valenzen naturgemäß nicht kennt. Ihre Lockerung aus der engeren Einflußsphäre ihres zugehörigen Atomes und damit ihre spezielle, den ungesättigten, reaktionsfähigeren Zustand des Atomes kennzeichnende Wirkung wird dadurch verursacht, daß das ihnen zugehörige positive, sie ursprünglich stärker anziehende Kraftfeld ihres Atomes durch die Kraftlinien eines negativen Valenzelektrons des Nachbaratoms teilweise beansprucht wird. Die folgende Figur stellt zwei ungesättigt gebundene zweiwertige Atome mit den gelockerten Valenzelektronen E^1 und E^2 dar, die durch Reste positiver Ladung gehalten werden.

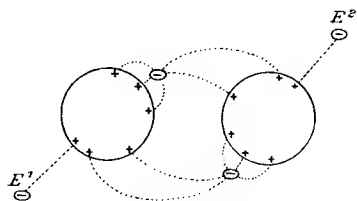


Fig. 2.

Für das gelockerte Valenzelektron, also in unserem Sinne die freie Valenz, führt Stark das Zeichen $\text{—}\bigcirc$ ein und für die gesättigte Bindung einen Doppelpfeil \longleftrightarrow .

In der Starkschen Schreibweise würde also z. B. der *Aldehydrest* folgendermaßen aussehen:

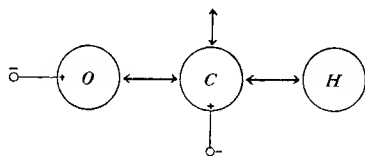


Fig. 3.

Tritt nun für H in dem Aldehydrest ein OH ein, so macht man die Erfahrung, daß die Bindung *b* (Figur 4) zwischen O¹ des Hydroxyls und dem C des Carbonyls eine relativ sehr feste wird¹⁾ (sie ist fester, als in den Alkoholen, da sie in diesen schon durch Halogenwasserstoffsäure vom C gelöst wird, indem sich Hydroxyl gegen Halogen austauscht, was bei den Säuren bekanntlich nicht geht; sie ist wohl auch fester, als in den sehr leicht oxydierbaren Aldehyden).

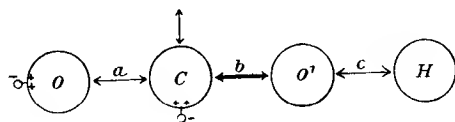


Fig. 4.

Dieser Umstand bringt nun — es läßt sich das nicht ganz deutlich durch so einfache Skizzen darstellen, wie die benutzten — mit sich, daß die anderen an C und O¹ befindlichen Bindungen *an Festigkeit verlieren* (schwächere Pfeilstriche). Das hat an O die Wirkung, daß seine positiven Kraftfelder nicht mehr so stark durch die gesättigte Bindung *a* in Anspruch genommen werden, und dieses nun seine gelockerte Valenz stärker

¹⁾ Nach der Starkschen Vorstellung kann man dies dadurch begründen, daß im Gegensatz zu dem mehr metallähnlichen Wasserstoff Sauerstoff als Metalloid stärker hervortretende *positive* Sphären besitzt (vgl. die Ausführungen Starks über das periodische System). Infolgedessen zieht er den durch das Vorhandensein eines gelockerten, negativen Valenzelektrons stärker negativ geladenen Kohlenstoff kräftiger an als Wasserstoff, bei dem die *negative* Ladung mehr hervortritt infolge des größeren Abstandes des negativen Valenzelektrons von seiner Masse. (Als Metalloid ist hiernach auch das *Chlor* entgegen den bisherigen Anschauungen an Carbonyl in den Säurechloriden *festgebunden*, eine Tatsache, die in einer soeben in den Ber. d. d. chem. Ges. erschienen Abhandlung durch Staudinger (Bd. 44, 1642 [1911]) nachgewiesen wird und eine glänzende Bestätigung dieser Theorie bildet.) Auch die stärkere Haftung von Halogenen und Sauerstoff am Benzolkohlenstoff gegenüber dem Paraffinkohlenstoff hängt mit dieser Erscheinung zusammen.

an sich zieht: die Folge ist *Verminderung der Reaktionsfähigkeit des Carbonylsauerstoffs*¹⁾, und daß auf der anderen Seite das mit O^1 verknüpfte Wasserstoffatom in größere Freiheit gesetzt wird.

Dieses kommt nach Stark — unter Mitwirkung des Lösungsmittels — dann dadurch in den Ionenzustand, daß „ein gesättigtes Valenzelektron von der positiven Sphäre auf seinem Atom (H) losgetrennt wird, indem es dabei an das fremde, ungleichartige Atom (O^1) gebunden bleibt; es entstehen so zwei in ihrer chemischen Masse voneinander verschiedene Ionen. . . . Der Grund, warum bei der elektrolytischen Dissoziation ein Valenzelektron nicht von den fremden bindenden (O^1), sondern von seinem eigenen Atom (H) sich loslöst, ist darin zu suchen, daß verschiedene chemische Elemente ihre negativen Valenzelektronen mit verschiedener Kraft an sich binden“. Die nach erfolgter Ionisation nur noch einseitige Bindung zwischen dem Wasserstoffion und dem Sauerstoff ist in dem folgenden Bilde durch einen *einfachen* Pfeil (c^1) ausgedrückt.

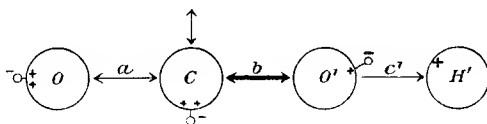


Fig. 5.

Die folgende Figur, die die Kette $O:\dot{C}:\dot{C}:\dot{C}.OH$ in den Oxymethylenketonen verbildlicht, wird jetzt ebenfalls leicht verständlich sein.

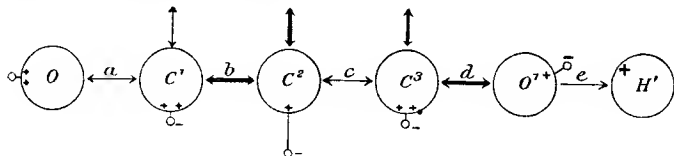


Fig. 6.

¹⁾ Da nach Stark die gelockerten Valenzelektronen die Ursache der Absorption der nach dem sichtbaren Teil des Spektrums zu liegenden Lichtstrahlen sind, so begreift man jetzt auch, warum Oxalsäure im Gegensatz zu dem farbigen Glyoxal (Harries) farblos ist.

Die starke Bindung d zwischen dem Hydroxylsauerstoff O^1 und dem ungesättigten Kohlenstoff C^3 leitet einerseits die Ionisation des Wasserstoffs, andererseits ein Zurückziehen des gelockerten Valenzelektrons an C^3 ein, dessen negative Ladung von dem Sauerstoff stark in Anspruch genommen ist. Gleichzeitig wird die Bindung c zum nächsten Kohlenstoffatom C^2 schwächer, wodurch an diesem stärkere Ladungen zu einer festeren Bindung an C^1 verfügbar werden, das nun seinerseits den Sauerstoff O weniger stark mehr anziehen kann, so daß dieser infolge der dadurch hervorgerufenen Verstärkung seiner positiven Felder sein gelockertes negatives Valenzelektron zurückzieht. Die Folge ist auch an diesem wieder verringerte Reaktionsfähigkeit. Natürlich gehen die Wirkungen von beiden Seiten aus, derart, daß auch die Bindung d durch die Einflüsse von der anderen Seite her weiter verstärkt wird.

Von Wichtigkeit ist selbstredend daneben die Natur der übrigen, mit der Kohlenstoffkette verknüpften Atome. Auf die Anziehung der gelockerten negativen Valenzelektronen durch zugehörige positive Sphären ihres Atomes wird Wasserstoff die entgegengesetzte Wirkung ausüben, wie die metalloidalen Elemente Chlor oder Sauerstoff. Indem jener, wie sich aus der Anmerkung auf S. 257 ergibt, stärker die positiven Sphären des Kohlenstoffs, diese dagegen die negativen Ladungen mehr in Anspruch nehmen, werden bei der Bindung mit Wasserstoff freie negative Valenzelektronen des Kohlenstoffs sich lockern, dagegen bei der Bindung des letzteren an Chlor oder Sauerstoff stärker angezogen werden, und es wird infolgedessen im ersteren Falle der ungesättigte Charakter hervortreten, im letzteren zurückgehen.

Ferner tritt in Figur 6 eine neue wichtige Erscheinung zutage, nämlich ein Abwechseln der Bindungsfestigkeit in einer Kette von Kohlenstoffatomen. Dieses zeigt sich nun in noch deutlicherer Weise, wenn das Molekül eine größere Anzahl von gleichartigen Atomen enthält, wie

das z. B. beim Benzolkern der Fall ist.¹⁾ Tritt an das ursprünglich im absoluten Gleichgewicht der Anziehungskräfte befindliche Ringsystem des Benzols Hydroxylsauerstoff unter nachweislich fester Bindung heran, so muß auf Grund der Starkschen Vorstellungen das Gleichgewicht sowohl hinsichtlich der Bindungsfestigkeit, als auch der Lockerung der ungesättigten Valenzelektronen gestört werden, und zwar in zweierlei Sinne, wie es die folgende Skizze mit vereinfachter Darstellung der Bindungen durch stärkere und schwächere Striche zeigt.

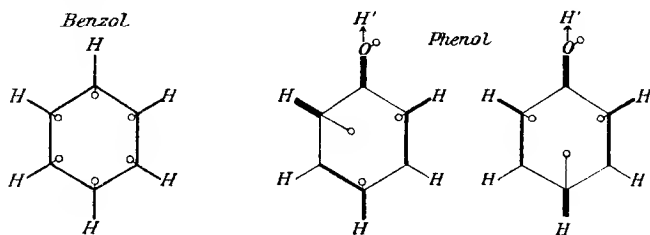


Fig. 7.

Hiernach besitzt das Phenol entweder in der Ortho- oder in der Para-Stellung ein besonders additionsfähiges Ringkohlenstoffatom und es werden dadurch die bekannten Substitutionserscheinungen verständlich.

Tritt nun in den Benzolkern eine Carbonylgruppe ein, so müssen sich ähnlich gegenseitige Einflüsse zwischen dem Hydroxyl und dem Carbonyl über die Kohlenstoffatome des Kernes entwickeln, wie wir das bei der Oxy-methylenketonkette gesehen haben.

¹⁾ An gesättigten Ketten, wie bei den normal-homologen Fettsäuren, äußert sich dieses Phänomen, das namentlich dann auftreten wird, wenn eines der Kohlenstoffatome fest mit *heterogenen* Atomen sich bindet, darin, daß die Werte der Dissoziationskonstante und des Schmelzpunktes *oszillierend*, statt monoton ansteigen (vgl. Meyer-Jacobson, Bd. I, S. 503). Auch z. B. das Abwechseln der Löslichkeit bei den Benzoyl-phenylalkylaminen mit gerader oder ungerader Zahl von CH₂-Gruppen [v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2845 (1911) Z 11 v. u.] wird die gleiche Ursache haben.

In systematischer Ableitung von den obigen beiden Bildern für Phenol erscheint der Salicylaldehyd in folgenden drei möglichen Formelbildern, von denen das erste die Säure-, die beiden letzteren mehr die Aldehydnatur wiedergeben.¹⁾

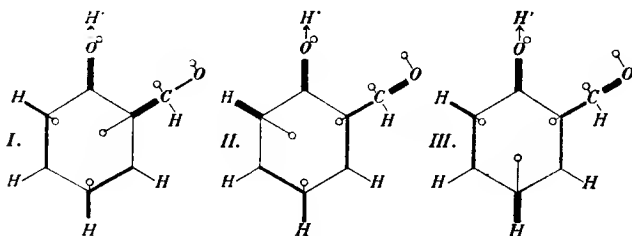


Fig. 8.

Wird durch äußere Einflüsse die Situation I begünstigt, so wird sich eine Verringerung der Aldehydreaktionen zeigen können, weil, falls das Carbonyl besonders fest an den Benzolkern sich bindet, der Carbonylsauerstoff sein gelockertes Valenzelektron zurückzieht. Infolge der festen Bindung des Carbonyls zeigt sich an dem zugehörigen Benzolkohlenstoffatom ein gelockertes Valenzelektron, wodurch die Bindung zwischen dem Carbonyl und dem Kern einen ungesättigten Charakter trotz ihrer Stärke erlangt. Demgemäß entwickelt der Aldehyd mit Schwefelsäure Kohlenoxyd, spaltet mit Hydroperoxyd Brenzcatechin und mit überschüssigem Brom 2,4,6-Tribromphenol²⁾ ab.³⁾ Die Formeln II und

¹⁾ Der Umstand, daß sich hier drei verschiedene Formelbilder ergeben, verlangt nicht notwendig auch die tatsächliche Existenz von Isomeren, obwohl diese nicht ausgeschlossen ist. Übrigens sei daran erinnert, daß gerade im Benzolgebiete eine Reihe feinerer Isomeren beobachtet worden sind, für die uns bis heute jede einleuchtende Erklärung fehlt.

²⁾ a. a. O. und Werner, Bull. Soc. chim. 46, 277.

³⁾ Außerdem wird beim Salicylaldehyd gegenüber dem Paraoxybenzaldehyd infolge ihrer großen Nähe eine Anziehung zwischen dem positiven Hydroxylwasserstoffion und den gelockerten negativen Valenzelektronen des Carbonyls stattfinden, wodurch diese eine

III des Salicylaldehyds mit den gelockerten Valenzelektronen des Kernes in 3 und 5 (vom Formyl aus gerechnet) erklären die tatsächlich an diesen Stellen erfolgende Substitution durch Brom und die Nitrogruppe.

Für den *m*-Oxybenzaldehyd hat man die folgenden 3 Bilder:

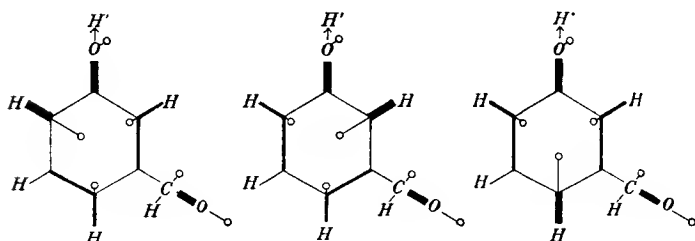


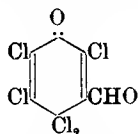
Fig. 9.

In keiner dieser Formeln kann eine starke gegenseitige Beeinflussung zwischen OH und CO stattfinden, wie in der Atomanordnung der Oxymethylenketone und des Salicylaldehyds, weil das Carbonyl stets schwach an den Benzolkern gebunden ist und die Haupteinflüsse nach anderen Richtungen gehen. Dafür tritt die Aldehydfunktion stärker hervor. Dies zeigt sich z. B. in der Leichtigkeit, mit der analog zu Benzaldehyd der Aldehyd sich zur entsprechenden Säure oxydiert. Da das Valenzelektron des zugehörigen Benzolkohlenstoffatoms nicht gelockert ist, so ist das Formyl trotz seiner wenig festen Bindung durch Schwefelsäure, und ebensowenig durch Hydroperoxyd¹⁾, nicht abspaltbar, weil keine Addition vorausgehen kann, was nach Kekulé und Michaels Ansicht stattfinden muß, wenn ein chemischer Prozeß vor sich gehen soll. Mit Brom oder Chlor im Überschuß findet gleichfalls keine Loslösung des Carbonyls

größere Beweglichkeit erlangen. Es erklärt sich so die besonders gute Reaktionsfähigkeit des Salicylaldehyds und andere Eigentümlichkeiten der Orthostellung.

¹⁾ a. a. O.

statt, sondern man kann die Chlorierung nach Biltz und Kammann¹⁾ bis zu dem pentachlorierten Aldehyd



treiben. Bei weniger intensiver Einwirkung gehen Chlor und Brom der Literatur nach in die Stellungen 2, 4 und 6, die Nitrogruppe in 2 und 6 (vom Formyl aus gerechnet).

Der *p*-Oxybenzaldehyd erscheint in zwei Formeln

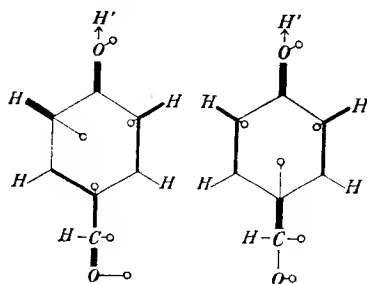


Fig. 10.

von denen aus Symmetriegründen die zweite die bevorzugtere sein wird. Sie erklärt die Säurenatur des Aldehyds und die Abspaltbarkeit des Formylrestes, die ebenso, wie beim Salicylaldehyd, unter der Wirkung von Schwefelsäure, Hydroperoxyd oder Brom²⁾ vonstatten geht. Der Umstand, daß der Carbonylsauerstoff sehr lose gebunden ist, steht mit der Erscheinung in Einklang, daß der Paraoxybenzaldehyd zu Parakresol (Tiemann) reduziert werden kann. Und endlich ist die Kernsubstitution durch Halogen und die Nitrogruppe in 3- und 5-Stellung (vom Formyl aus gesehen), wie sie tatsächlich stattfindet, ein zu erwartender Vorgang.

Ähnliche Formelbilder kann man auch für die Dioxybenzaldehyde entwickeln und ihr Verhalten daraus

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4118 (1901) und **32**, 122 (1899).

²⁾ a. a. O.

erklären, doch soll im Interesse der Kürze hiervon Abstand genommen werden.

Experimenteller Teil.

A. Verhalten der Oxybenzaldehyde zu Alkohol und Chlorwasserstoff.

Nachdem bereits E. Fischer und Giebe¹⁾ beim Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin und Herr Dr. Schübel²⁾ im hiesigen Institut beim Protocatechualdehyd und dessen Carbonat festgestellt hatten, daß eine Acetalisierung mit kleinen Mengen Salzsäure und Alkohol nicht stattfindet, haben wir diese Methode nicht weiter untersucht.

Eine andere Erscheinung zeigt sich, wenn man mittelst eines *lebhaften* Stromes Chlorwasserstoff die Lösung eines Oxybenzaldehyds in Alkohol, ohne dabei zu kühlen, sättigt und sie zugleich der Luft aussetzt, also z. B. im offenen Reagenrohr arbeitet. Man erhält dann prachtvolle Färbungen, die für jeden Aldehyd und auch jeden Alkohol andere sind. Bedingung ist dabei nur, daß die Alkohole wasserfrei oder fast wasserfrei sind.

So färben sich in Äthylalkohol:

| | |
|-----------------------------------|---|
| Salicylaldehyd (2-Oxy-) | hellrot, |
| m-Oxybenzaldehyd (3-) | { nicht ausgesprochen; allmählich bläuliche Fluorescenz (!). |
| p- „ (4-) | |
| o-Protocatechualdehyd (2,3-) . . | salmrot, |
| Resoreylaldehyd (2,4-) | sehr intensiv fuchsinrot, |
| Gentisinaldehyd (2,5-) | violettrot, |
| Protocatechualdehyd (3,4-) . . . | dunkelviolettrot, |
| dessen Cyclocarbonat | violettrot, |
| „ m-Kohlensäuremethylester „ | |
| Anisaldehyd (4-Methoxy-) . . . | carmoisinrot, |
| Piperonal (3,4-Methylenedioxy-) . | weinrot, |

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

| | |
|------------------------------------|--------------|
| o-Vanillin (2-Oxy-3-methoxy-) . . | salmrot, |
| Isovanillin (3-Oxy-4-methoxy-) . . | blaurot, |
| Vanillin (4-Oxy-3-methoxy-) . . | violettblau, |
| 4-Acetobrenzcatechin, | kirschrot. |

Dagegen färben sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd nur gelblich, Phenol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon nicht. Es ist also gleichzeitige Anwesenheit eines Carbonyls und eines Phenolrestes erforderlich, und dieselben müssen mindestens einmal in o- oder p-Stellung zueinander stehen.

Andererseits färben sich Lösungen von Protocatechualdehyd

| in | im durchfallenden Licht: | im auffallenden Licht: |
|---------------------|--------------------------|------------------------|
| Methylalkohol | tiefscharlach | stahlblau |
| Äthylalkohol | „ | blauviolett |
| Propylalkohol | „ | lila |
| Amylalkohol | „ | blaulila |
| Benzylalkohol | rot | olivgrün |
| Glycerin | rötlich | „ |
| Isopropylalkohol | tieftannengrün | — |
| sek. Isoamylalkohol | dunkelgrün | — |
| tert. Butylalkohol | farblos | — |

Während also die primären Alkohole im durchfallenden Lichte rot bis scharlach erscheinen, färben sich die sekundären tiefgrün und der tertiäre Butylalkohol gar nicht.

Man hat somit hier eine einfache Farbenreaktion in der Hand, um gesättigte einwertige Alkohole bezüglich ihrer Verkettung zu unterscheiden¹⁾, und verfährt so, daß man einige Zentigramme Protocatechualdehyd in wenigen Kubikzentimetern des zu untersuchenden Alkohols auflöst und nun einen Strom Chlorwasserstoff ohne Kühlung durchleitet, worauf die Färbung alsbald erscheint. Man kann dieselbe auch benutzen, um eine Verunreinigung durch Alkohol in anderen wasserfreien

¹⁾ Bei komplizierteren (der Terpenogenreihe) versagt sie.

Lösungsmitteln nachzuweisen, denn diese ausgesprochenen Färbungen zeigen nur die Alkohole.¹⁾

Leider können wir bis heute über die Natur dieser Färbungen nichts angeben. Läßt man z. B. eine gefärbte Lösung von p-Oxybenzaldehyd mehrere Tage stehen, so wird sie allmählich dunkler und scheidet dann eine weinrote Masse aus, die auf Ton ein rotes Pulver hinterläßt, das bisher nicht krystallisiert erhalten und deshalb noch nicht näher untersucht worden ist. — Arbeitet man eine derartige Lösung direkt nach Entstehung der Färbung auf, indem man sie, nach Entfernung des Chlorwasserstoffs mit gepulvertem Alkalicarbonat, eindampft und den rotgelben Rückstand mit Äther aufnimmt, so erhält man nach Verdunsten des Lösungsmittels einen citronengelben Sirup, der sich bei dem Versuch ihn im Vakuum zu destillieren zersetzt unter teilweiser Zurückgabe des Aldehyds (z. B. 1,8 g von 5 g verarbeiteten p-Oxybenzaldehyds). Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, gibt der gelbe Rückstand zuweilen Spuren von Chinon. Auch starker Geruch nach Phenol zeigt sich nach der Destillation. Wir vermuten, daß in den primären Produkten Chinomethankörper vorliegen.

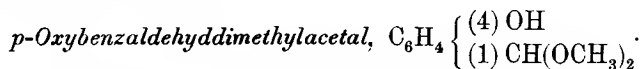
B. Acetalisierungsversuche mittelst Orthoameisenmethyläthers.

Dank der vortrefflichen Vorschrift, die Claisen²⁾ für die Darstellung der Acetale mit Hilfe fertig gebildeten oder nascierenden Orthoameisenäthers gegeben hat, fanden wir, nachdem wir die Methode für unsere hochempfindlichen Acetale noch etwas verfeinert hatten, keine Schwierigkeiten bei deren Gewinnung. Insbesondere hat uns die Verwendung des Methyläthers insofern gute Dienste geleistet, als wir das besonders empfindliche

¹⁾ Aceton färbt sich zwar nach längerer Zeit auch rot, jedoch nicht so rasch, wie die Lösungen von Protocatechualdehyd in Alkoholen.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3903 (1907).

und nicht destillierbare Acetal des p-Oxybenzaldehydes krystallisiert erhielten.



Der Körper verlangt die Verwendung *reinsten* Lösungsmittel bei seiner Darstellung, da er nicht nur gleich anderen Acetalen empfindlich gegen Säuren, sondern in noch höherem Grade dies gegen Alkalien ist. So fanden wir, daß die geringen Spuren Alkali, die über Natriumdraht stehender Äther oder Benzol aufnehmen, genügen, das Acetal in kürzester Zeit vollkommen zu verseifen, wenn man es aus diesen Medien umlöst. Derartig getrocknete Lösungsmittel müssen unbedingt vorher noch destilliert worden sein.

Als Katalysator diene Chlorwasserstoff, der in Form einer wasserfreien, methylalkoholischen Normallösung verwandt wurde. Auf diese stimmte sehr exakt eine ebenfalls normale Lösung von Natrium in Methylalkohol, die zur Entfernung des Chlorwasserstoffs nach erfolgter Acetalbildung diene.

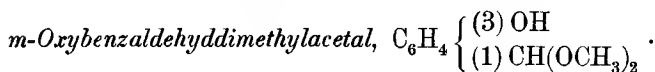
6,1 g (50 M.M.)¹⁾ p-Oxybenzaldehyd und 5,8 g (55 M.M.) o-Ameisensäuremethyläther wurden in 4 g absolutem, säurefreiem Methylalkohol gelöst. Die Temperatur der Mischung steigt unter Gelbfärbung nach Zusatz von 0,5 ccm der n-methylalkoholischen Salzsäure von 19° auf 34°. Nach 10 Minuten wird 1 Minute unter Rückfluß aufgeköcht, rasch abgekühlt und die Salzsäure unter Umschütteln und Kühlen sehr vorsichtig mit 0,5 ccm der n-Natriumlösung präzis neutralisiert. Durch Zusatz reinen Äthers wird die Fällung des Kochsalzes vollendet. Das Filtrat wird bei 35° Badtemperatur eingeeengt; es hinterbleibt ein Sirup (7,9 g), der mit Äther aufgenommen und vorsichtig bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt wird. Reiben regt die baldige Ausscheidung der

¹⁾ Mohr, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemisch-präparativen Arbeiten, Braunschweig 1909.

gutausgebildeten, flächenreichen Krystalle des Acetals an. Der Körper schmilzt bei 64° , der Beginn des Schmelzens liegt indessen schon bei 60° . Die Krystalle trüben sich infolge der Unbeständigkeit des Acetals leicht an der Oberfläche und ermöglichten dadurch nicht eine Messung. Sie sind sehr leicht löslich in Äther, Alkoholen und Benzolkohlenwasserstoffen. In Berührung mit wäßrigen Säuren und Alkalien und mit feuchter Luft bildet sich alsbald Aldehyd vom Schmelzpt. 116° zurück. Ausbeute an reinem Acetal: 5,9 g = 87 Proz. der Theorie.

0,1484 g gaben 0,3485 CO_2 und 0,0953 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3$ (168) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 64,29 | 64,45 |
| H | 7,14 | 7,31 |



6,1 g Aldehyd, 5,8 g o-Ameisenmethyläther, 7,2 g Methylalkohol. Temperatursteigerung nach Zusatz von 0,5 ccm Chlorwasserstofflösung 16° . Weitere Behandlung wie oben. Der nach Verdunsten des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand (8 g) zeigte keine Neigung zum Erstarren. Bei der Destillation unter 11 mm Druck kochte das Acetal bei 150° (Bad 165°), doch zersetzte es sich dabei größtenteils. Unveränderter Aldehyd war in dem Öl nicht mehr nachweisbar vorhanden, derselbe hätte einen um 125° siedenden krystallisierenden Vorlauf geben müssen. Das zähflüssige Acetal ist leichtlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser. Beim Aufbewahren an feuchter Luft scheidet es allmählich Krystalle zurückgebildeten Aldehyds aus.

0,2429 g gaben 0,5711 CO_2 und 0,1614 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 64,29 | 64,11 |
| H | 7,14 | 7,43 |



Von diesem, auf die gleiche Weise wie die vorigen entstehenden Acetal bringen wir aus den früher erwähnten Gründen keine genauere Beschreibung, sondern begnügen uns damit anzuführen, daß wir es als ein bei etwa 65° unter 0,4 mm Druck fast unzersetzt siedendes Öl kennen gelernt haben, das unter Luftdruck nicht destillierbar ist.

Acetalisierungsversuche mit Dioxybenzaldehyden.

Schon äußerlich macht sich bei diesen Aldehyden das Nichtgelingen der Acetalisierung meist durch die geringe Erwärmung beim Zusatze der Katalysatorlösung bemerkbar, als welche auch eine Auflösung von Pyridinchlorhydrat in Methylalkohol bei diesen Versuchen neben derjenigen von Chlorwasserstoff zur Anwendung kam. So betrug die Steigerung unter Verwendung von Chlorwasserstoff beim *Protocatechualdehyd* (4,8 g) nur 1–2°, und auch stufenweises Erwärmen auf 30–40–50–60° konnten den sonst stattfindenden spontanen Temperatursprung nicht herbeiführen. Bei der den vorigen Fällen entsprechenden Ausarbeitung ergaben sich ebensowenig Anzeichen für eine erfolgte Acetalisierung, und es kamen 4,2 g unangegriffenen Aldehyds wieder zum Vorschein.

Die gleichen negativen Resultate ergaben sich mit Pyridinchlorhydrat als Katalysator.

Das *Carbonat* des Protocatechualdehyds veranlaßte bei analogen Versuchen ebenfalls nur Temperaturvermehrungen von 1–2°; es wurde fast vollständig in Gestalt von Protocatechualdehyd wieder zurückerhalten. Hier findet also lediglich Verseifung statt, was, wie ein blinder Versuch lehrte, der alkoholischen Salzsäure zuzuschreiben ist.

Schwieriger war das negative Ergebnis beim *Resorcyaldehyd* festzustellen, weil dieser bekanntlich mit Säuren allein schon gefärbte Körper bildet, auch fand hierbei eine sichtbare Steigerung der Temperatur statt. Doch gelang es immerhin, von 9,6 g des bei einem der Ver-

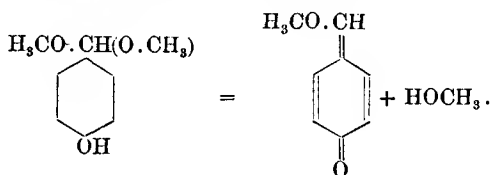
suche angewandten Aldehyds aus den farbigen Schmierem 4,3 g unverändert wieder zu gewinnen. Ein Acetal konnte auch hier nicht aufgefunden werden.

Gentisinaldehyd verharzt ebenfalls etwas bei den Acetalisierungsversuchen und zeigt dabei deutliche Temperaturerhöhung. Es wurden gefärbte harzig-ölige Rückstände erhalten, die anfangs keine Krystallisation zeigten. Als aber der Sirup mit heißem, reinem Benzol extrahiert wurde, wurde bei zwei Versuchen in einem Falle von 3,4 g angewandter Substanz 2,4 g, im anderen von 2 g 1,6 g wieder erhalten.

Auch Versuche mit *o*-Protocatechualdehyd lieferten etwa 60 Proz. unangegriffenen Aldehyds zurück; der Rest verschmierte. Eine Acetalbildung konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. (Nähere Angaben hierüber enthält die Dissertation v. Buttlars.¹⁾)

Zersetzung der Phenolaldehydacetale durch Hitze.

Die Acetale dieser Körperklasse sind nicht nur gegen Säuren und Basen empfindlicher, als andere Acetale, sondern auch gegen Wärme. Dies hängt, wie man aus der Art ihrer Zersetzung folgern kann, wahrscheinlich mit dem Vorhandensein des Phenolwasserstoffatoms zusammen. Die Acetale spalten nämlich beim Erhitzen für sich — soweit wir dies an denen des *o*- und *p*-Oxybenzaldehyds festgestellt haben — relativ leicht *Methylalkohol* ab, so daß man die primäre Bildung eines *Chinomethyläthers* (Nomenklatur analog Chinomethan) als erstes Zersetzungsprodukt annehmen kann, z. B.:



¹⁾ Zur Kenntnis der Mono- und Dioxybenzaldehyde, Würzburg 1910.

Diesem Zerfall entspricht auch annähernd der Wert des Gewichtsverlustes, den *p*-Oxybenzdimethylacetal bei einer quantitativen Zersetzung im Vakuum (12 mm) bei 110° erleidet.

2,913 g Acetal verloren an Gewicht . . . 0,569 g,
die obige Zersetzungsgleichung verlangt . . 0,554 g.

Die Erkennung des Methylalkohols, für dessen Gewinnung natürlich unter gewöhnlichem Drucke erhitzt werden mußte, geschah, abgesehen vom Siedep. (66°), mit Hilfe des unseres Wissens für diesen Zweck bisher nicht benutzten *p*-Nitrobenzoesäuremethylesters vom Schmelzp. 96°. Wir trugen in das erhaltene Destillat *p*-Nitrobenzoylchlorid ein, das unter Erwärmung reagierte und sich löste. Beim Erkalten krystallisierte der Ester aus, der von unverändertem Chlorid und Säure durch Behandeln mit Sodalösung befreit wurde. Zur sicheren Identifizierung wurde das erhaltene Produkt der Mischprobe unterworfen. Die Analysen geben keinen sicheren Anhalt, ob in dem tiefgelben, glasigen, firnisartigen Rückstand der Zersetzung der Chinomethyläther vorliegt, wenngleich sie auch nicht genügende Abweichung zeigen, um die Frage zu verneinen. So wurden von dem Restkörper des *p*-Oxybenzdimethylacetals folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1384 g gaben 0,3540 CO₂ und 0,0724 H₂O.

II. 0,1607 g „ 0,4100 CO₂ „ 0,0850 H₂O.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|---|-------|-------|
| | C ₈ H ₈ O ₂ (Chinomethyläther) | I | II |
| C | 70,59 | 69,75 | 69,46 |
| H | 5,88 | 5,85 | 5,92 |

(Acetal hat C = 64,29, H = 7,14; Oxybenzaldehyd C = 68,85, H = 4,92.)

Sie liegen also zwischen denen des Chinomethylmethyläthers und denen des Oxybenzaldehyds. Tatsächlich konnte denn auch letzterer in einer Menge von etwa 40 Proz. durch Extrahieren mit Äther in dem Rückstand nachgewiesen werden. Dies führt zu dem Schlusse, daß nicht nur Methylalkohol, sondern daneben auch Methyläther bei der Zersetzung durch Hitze frei wird.

Daß letzterer der Beobachtung entgeht, ist in Anbetracht der kleinen Substanzmengen und seiner Flüchtigkeit sehr begreiflich.

Man wird aber später sehen, daß die Zersetzungen der Oxybenzaldehydmercaptale einen analogen Verlauf nimmt, wie er hier bei den Acetalen vor sich zu gehen scheint.

Das *Salicylaldehyd-dimethylacetal* gibt beim Erhitzen unter Luftdruck ebenfalls Methylalkohol; sein goldgelber, zähflüssiger Rückstand lieferte, mit Äther behandelt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 186°, die annähernd die Zusammensetzung eines Chinomethyläthers hatten (gef. C = 70,57, H = 5,11), doch dürften sie ihrer Farblosigkeit wegen wohl ein anderes Umwandlungsprodukt darstellen. Sonst zeigen aber diese Rückstände in ihrer äußeren Erscheinung doch zweifellos gewisse Ähnlichkeit mit den Chinomethanen von Zincke u. a., z. B. in ihren Farbenreaktionen.

C. Umwandlung der Phenolaldehyde in Mercaptale.

Der Salicylaldehyd ist bereits von Schäffer und Murúa¹⁾ in sein *p*-Nitrobenzylmercaptal umgewandelt worden. Schäffer²⁾ konstatierte ferner auf indirektem Wege den Eintritt der Reaktion bei Protocatechualdehyd und Vanillin, ohne die Verbindungen selbst zu isolieren. Die Mercaptalbildung des Protocatechualdehydcarbonats hat Herr Dr. Schübel³⁾ im hiesigen Institut festgestellt.

Wir erhielten Kondensationsprodukte von allen untersuchten Mono- und Dioxybenzaldehyden außer vom Resorcydaldehyd, der wieder nur farbige Schmierien lieferte und dadurch eine Entscheidung, ob Mercaptalbildung eingetreten war oder nicht, vereitelte. Zur Kondensation gelangten *Methyl-* und *p*-*Nitrobenzylmercaptan* (in Gestalt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2007 (1907).

²⁾ Dissertation München 1906.

³⁾ S. die folg. Mitt.

ihrer Zinkverbindung),¹⁾ welch letzteres geruchlos ist und krystallisierte Derivate gab, ebenso wie übrigens auch das erstere in einigen Fällen.

Die Methode war beim Methylmercaptan stets dieselbe: Der Aldehyd wurde in der nötigen Menge Äther gelöst und die mit einem größeren Überschuß Mercaptan versetzte Lösung in einer Kältemischung abgekühlt. Dann wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung unter Feuchtigkeitsabschluß eingeleitet. Es treten dabei meist Färbungen auf. Der Äther hinterließ beim Verdunsten das Mercaptal.

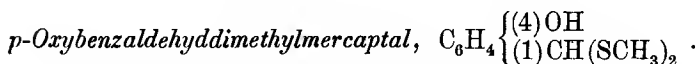
Auch diese Verbindungen zersetzen sich bei der Destillation; gelingt es also nicht, das Mercaptal zum Erstarren zu bringen, so bleibt nichts anderes übrig, als die Rohöle zu analysieren.



bildet, nachdem aus dem bei der Kondensation hinterbleibenden Ätherrückstand durch Ligroin geringe Mengen schwerlöslicher Flocken ausgefällt sind, ein sehr dickes Öl, das im Vakuum unter gleichzeitigem Durchleiten eines trocknen Luftstromes so lange von Resten der Lösungsmittel befreit wurde, bis (nach 3 Tagen) Gewichtskonstanz eintrat. Es zeigte bei der Abkühlung und monatelangem Aufbewahren keine Neigung zum Erstarren. Ausbeute: 5,8 g aus 5 g Aldehyd. Die Schwefelbestimmung ergibt annähernd die theoretisch verlangte Menge.

0,1748 g gaben 0,3994 BaSO₄.

| | | |
|---|---|-------|
| | Ber. für C ₉ H ₁₂ OS ₂ | Gef. |
| C | 32,00 | 31,37 |



Die Verbindung krystallisiert sofort, nachdem die ätherische Lösung konzentriert worden ist. Der gelb-

¹⁾ Waters, Dissertation München (1905).

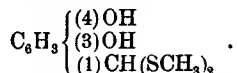
lichweiße Rückstand wurde auf Tonplatten getrocknet und über Natronkalk von Salzsäuredämpfen befreit. Aus einer mit Petroläther versetzten, ätherischen Lösung schieden sich dicke, schiefwinklige Krystallplatten ab, die bei 73,5° schmolzen. Sie sind leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, kaum löslich in Wasser und Petroläther und nicht sehr beständig in Lösung. Die trocknen Krystalle halten sich dagegen gut. Es wurden erhalten an reiner Substanz 13 g aus 10 g Aldehyd.

I. 0,1105 g gaben 0,2182 CO₂ und 0,0609 H₂O.

II. 0,1584 g „ 0,3685 BaSO₄.

| | Ber. für C ₉ H ₁₂ OS ₂ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 54,00 | 53,83 |
| H | 6,00 | 6,15 |
| S | 32,00 | 32,24 |

Protocatechualdehyddimethylmercaptopal,



Der Ätherrückstand von der Kondensation erstarrt sofort zu einer krystallinischen, graugelben Masse. Aus nicht zuviel heißem Wasser krystallisiert das Mercaptopal in farblosen, glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 108—109° liegt. Leichtlöslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Benzol und Petroläther. Ausbeute 10,2 g aus 10 g Aldehyd.

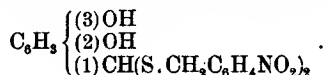
0,2079 g gaben 0,4491 BaSO₄.

| | Ber. für C ₉ H ₁₂ O ₂ S ₂ | Gef. |
|---|---|-------|
| S | 29,63 | 29,72 |

Das Mercaptopal entsteht auch bei der Verseifung seines oben erwähnten, von Schübel dargestellten *cyclo*-Carbonates mit wäßrigem Pyridin.

0,1498 g gaben 0,3197 BaSO₄ entsprach.: S 29,31.

o-Protocatechualdehyddi-p-nitrobenzylmercaptopal,



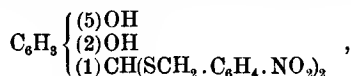
Das Dimethylmercaptal konnte nicht fest erhalten werden, leicht krystallisiert jedoch die Nitrobenzylverbindung.

1,35 g Aldehyd wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit einer Suspension von 4,5 g p-Nitrobenzylzinkmercaptid in 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Mercaptal fiel schon während der Sättigung mit Chlorwasserstoff aus der sich orange färbenden Lösung aus. Nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig erhält man es in schönen, gelblichgefärbten Prismen vom Schmelzp. 177°. Ausbeute: 2,1 g reine Substanz.

- I. 0,1836 g gaben 9,9 ccm Stickgas bei 19° u. 737 mm Druck.
 II. 0,1658 g „ 0,1679 BaSO₄.

| | Ber. für C ₂₁ H ₁₈ O ₆ N ₂ S ₂ | Gef. |
|---|---|-------|
| N | 6,11 | 6,11 |
| S | 13,97 | 13,91 |

Gentisinaldehyddi-p-nitrobenzylmercaptal,



entsteht analog der vorigen Verbindung. Nur schied sie sich aus der rotgefärbten alkoholischen Lösung nicht während des Einleitens des Salzsäuregases aus, sondern mußte durch Gießen der Lösung auf Eis ausgefällt werden. Das dabei zunächst erhaltene Öl erstarrt alsbald krystallinisch (3 g aus 1 g Aldehyd). Das Produkt bildet, mehrere Male aus Eisessig krystallisiert, große grünliche Prismen, die bei 170° schmelzen.

- I. 0,1639 g gaben 8,6 ccm Stickgas bei 17° u. 738 mm Druck.
 II. 0,1705 g „ 0,1717 BaSO₄.

| | Ber. für C ₂₁ H ₁₈ O ₆ N ₂ S ₂ | Gef. |
|---|---|-------|
| N | 6,11 | 5,99 |
| S | 13,97 | 13,83 |

Das *Dimethylmercaptal* des *Gentisinaldehyds* bildet ein zähflüssiges, nicht destillierbares Öl, das von mitgebildeten Harzen durch Aufnahme mit Benzol geschieden wurde

Es zeigte nach fünftägigem Verweilen im Vakuum den richtigen Schwefelgehalt:

| | | | |
|----------|----------|--|-------|
| 0,2739 g | gaben | 0,4572 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für | C ₉ H ₁₂ O ₂ S ₂ | Gef. |
| S | | 29,63 | 29,27 |

Verhalten der Oxybenzaldehydmercaptale in der Hitze.

Keines der Mercaptale läßt sich selbst unter sehr hohem Vakuum destillieren. Bei Temperaturen von 100° ab aufwärts beginnen alle mehr oder weniger stark den Geruch nach Mercaptan und Alkylsulfid zu entwickeln. Um daher diesen Zersetzungsprozeß näher kennen zu lernen, haben wir mit dem einfachsten Dimethylmercaptal, dem des p-Oxybenzaldehyds, einen quantitativen Versuch angestellt. 1,218 g dieses Körpers wurden in einem kleinen Fraktionskolben mit Kapillare unter einem Vakuum von 12 mm auf etwa 120° erhitzt. Zwischen Kölbchen und Pumpe wurden drei U-Röhren mit Glasperlen eingeschaltet, deren erste und zweite starke Kalilauge enthielt, während die dritte mit Sublimatlösung beschickt war. Jene hielten Methylmercaptan zurück, während das passierende Methylsulfid durch die Sublimatlösung gefällt wurde. Das gebildete Mercaptan wurde aus der Alkalilösung durch verdünnte Sublimatlösung vorsichtig und quantitativ als Mercaptid bis zur beginnenden Gelbfärbung gefällt. Das bekannte Quecksilbermethylmercaptid bildet mikroskopische Prismen vom Schmelzp. 175° unter Zersetzung und erwies sich mit einem Vergleichspräparat als identisch.

Angewandt: 1,218 g Mercaptal; erhalten: 0,667 g Quecksilbermethylmercaptid entsprechend: 0,2224 g Methylmercaptan; Gesamtgewichtsverlust: 0,2922 g theoretisch als Mercaptan berechnet. Bleibt für Dimethylsulfid: 0,0698 g übrig. Somit bestanden mindestens 75 Proz. der entwickelten flüchtigen Schwefelverbindungen aus Methylmercaptan.

Der Kolbenrückstand war eine schaumige, braunrote Masse, die sich leicht in Holzgeist, Alkohol, Aceton und Chloroform, nicht dagegen in Benzol und Äther löste.

Sie gab mit konz. Schwefelsäure blutrote, mit Salzsäure rosarote, auf Wasserzusatz verschwindende Färbungen und erinnert dadurch an die Chinomethane.

D. Die Phenolaldehyde in Doebners Naphthocinchoninsäurereaktion.

Den positiven Ausfall seiner Reaktion hat Doebner selbst schon¹⁾ für zwei von den Oxybenzaldehyden festgestellt, nämlich für den *Salicylaldehyd* und das *Vanillin*. Ersterer lieferte dabei das Kondensationsprodukt in einer Ausbeute von 89 Proz., bei letzterem sind die Mengenverhältnisse nicht angegeben. Nach eigener Feststellung beläuft sich die Ausbeute nur auf 55 Proz. der Theorie.

Wir haben das Verhalten der folgenden weiteren Oxyaldehyde geprüft: *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd, *o*- und *iso*-Vanillin, *o*- und *p*-Protocatechualdehyd, *Resorcyl*- und *Gentisinaldehyd*.

Die Methode war stets die gleiche: Entsprechend der Vorschrift Doebners wurden äquimolekulare Mengen des betreffenden Aldehyds, Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in der etwa zehnfachen Menge Alkohol in bezug auf das Gewicht des Aldehyds auf dem Wasserbade zusammen erwärmt. Es tritt dann die Ausscheidung der entsprechenden Naphthocinchoninsäure bei positivem Ausfalle der Reaktion gewöhnlich in aller kürzester Zeit ein. Andernfalls beginnt erst nach frühestens $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen die allmähliche Krystallisation der aus Brenztraubensäure und Naphthylamin allein sich bildenden Methylnaphthocinchoninsäure, die übrigens auch zuweilen ausblieb. Auf alle Fälle wurde aber 3 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde gekocht.

Die Reinigung der sehr schwer löslichen Säuren geschah nach Doebners Empfehlung durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen.

¹⁾ a. a. O.

m-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, aus *m*-Oxybenzaldehyd.

Gelbliches Krystallpulver vom Schmelzp. 284,5° unter Sintern. Ausbeute 78 Proz. der Theorie.

| | | |
|----------|--|------|
| 0,1963 g | gaben 7,4 ccm Stickgas bei 24° und 746 mm Druck. | |
| | Ber. für $C_{20}H_{13}O_3N$ | Gef. |
| N | 4,44 | 4,25 |

p-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, aus *p*-Oxybenzaldehyd.

Hellgelbes, feinkrystallinisches Pulver, Schmelzpunkt 325,5°. Ausbeute 40 Proz. der Theorie.

| | | |
|----------|--|------|
| 0,1785 g | gaben 7,0 ccm Stickgas bei 24° und 756 mm Druck. | |
| | Ber. | Gef. |
| N | 4,44 | 4,40 |

m-Oxy-*p*-methoxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure,
aus Isovanillin.

Citronengelbes Krystallpulver, Schmelzp. 295°. Ausbeute 80 Proz. der Theorie.

| | | |
|----------|--|------|
| 0,1411 g | gaben 4,9 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck. | |
| | Ber. für $C_{21}H_{15}O_4N$ | Gef. |
| N | 4,06 | 4,09 |

o-Oxy-*m*-methoxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure,
aus *o*-Vanillin.

Fast rein weißes Krystallpulver. Schmelzp. 251°. Ausbeute 93 Proz. der Theorie.

| | | |
|----------|--|------|
| 0,1614 g | gaben 5,4 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck. | |
| | Ber. | Gef. |
| N | 4,06 | 3,89 |

m-*p*-Dioxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure,
aus Protocatechualdehyd.

Orangegelbes, feinkrystallinisches Pulver, Schmelzpunkt 317,5°. Ausbeute 55 Proz. der Theorie. Gibt nur in sodaalkalischer Lösung die Brenzcatechinreaktion mit Eisenchlorid (bräunlich-weinrote Färbung).

| | | |
|----------|--|------|
| 0,2175 g | gaben 8,1 ccm Stickgas bei 25° und 756 mm Druck. | |
| | Ber. für $C_{20}H_{13}O_4N$ | Gef. |
| N | 4,23 | 4,19 |

o-Protocatechualdehyd, Resorcydaldehyd und Gentisin-aldehyd gingen nicht in nachweislicher Menge eine Kondensation ein. In den beiden letzten Fällen bildete sich nicht einmal eine Ausscheidung der im Falle Nicht-reagierens entstehenden Methylnaphthocinchoninsäure; die Lösungen blieben selbst dann, wenn bedeutend länger als 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, vollkommen klar. Die an Stelle des *o*-Protocatechualdehyd-derivates sich bildende Methylsäure schmolz zwar etwas niedriger, als bei 310°, wie Doebner angibt, zeigte aber den richtigen Stickstoffgehalt (gefunden 6,11 Proz. statt 5,90 Proz.). Sie war also nur nicht vollkommen rein. Es wurde deshalb der Sicherheit halber aus der Mutterlauge der unverbrauchte Dioxyaldehyd aufgearbeitet und zum Nachweis in seine fast unlösliche blaustichig-rote Benzidinverbindung¹⁾ übergeführt. Auf diese Weise ließ sich feststellen, daß mehr als 95 Proz. des Aldehyds noch vorhanden waren. Bei den beiden übrigen Aldehyden war eine analoge Prüfung, da überhaupt keine Ausscheidung stattgefunden hatte, überflüssig.

E. Magnesiumorganische Reaktionen mit Phenolaldehyden.

Im allgemeinen Teile ist mitgeteilt worden, daß das Verhalten von *p*-Oxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, Protocatechualdehyd und dessen Carbonat gegen Magnesiumlösungen aus Brom- bzw. Jodmethyl oder -äthyl schon von anderer Seite untersucht worden ist.

Eine gewisse Ergänzung bringen nach dieser Richtung hin die folgenden Experimente mit *Salicylaldehyd*, sowie mit dem *3-Methyläther*, dem *2,3-Dimethyläther* des *o*-Protocatechualdehyds und diesem selbst. Die Versuche an den drei letztgenannten Aldehyden sind von Hrn. cand. Karl Lockemann (L.) im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt worden; wir teilen dieselben mit seiner Zustimmung an dieser Stelle mit.

¹⁾ Pauly und Lockemann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1814 (1910).

Salicylaldehyd und Magnesiumäthyljodid.

Eine Magnesiumlösung aus 88,6 g (600 M.M.) Jodäthyl und 14,4 g (600 M.M.) reinem Magnesiumband wurde mit 24,4 g (200 M.M.) Salicylaldehyd in ätherischer Verdünnung in der üblichen Weise kombiniert. Nach mehrstündigem Stehenlassen ohne besondere Kühlung wurde die im Äther gelöste Komplexverbindung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und das Zersetzungsprodukt in ätherischer Lösung sukzessive mit Wasser, Sodalösung, verdünnter Essigsäure und wieder Wasser mehrfach gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Als nun sehr allmählich die Temperatur des Bades, aus dem die Destillation des Ätherrückstandes erfolgte, auf 160—165° erhöht wurde, erfolgte eine durch mehrere Stunden dauernde *Wasserabspaltung* und zugleich destillierte langsam bei einer Innentemperatur von etwa 110° und einem Drucke von 23 mm ein lichtbrechendes, bewegliches Öl über. Daneben war ein bei etwa 235° unter 23 mm siedender, dickflüssiger Körper vorhanden. Der niedrigsiedende Anteil wurde in Äther aufgenommen, zur Entfernung unangegriffenen Aldehyds mit Bisulfitlösung gründlich ausgeschüttelt, dann mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und erneut destilliert. Jetzt sott der Hauptanteil (13 g) unter 12 mm Druck in der Hauptmenge bei 112—113°; er erstarrte in der Vorlage zu seidigen Nadeln. Diese waren nach einmaligem Umlösen aus heißem Ligroin rein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 34,8°, und die Schmelze erstarrt, auf 34,3° abgekühlt, sofort wieder. Unter 753 mm Barometerstand kocht der Körper bei 229—231° (Thermometer im Dampf) unter Bildung geringer Mengen höhersiedender Produkte. Die Krystalle sind leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser und Petroläther. Sie besitzen einen brennenden Phenolgeruch und -geschmack und erzeugen auf der Haut Brennen. Gegen Alkali verhält sich der Körper wie ein Phenol,

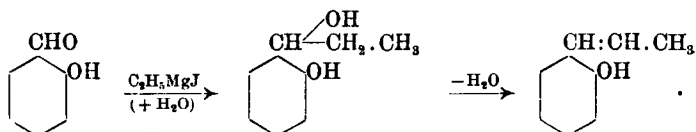
er löst sich darin farblos. Die Verbindung entfärbt mindestens 4 At. Brom, zuletzt unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Es entsteht dabei ein aus Ligroin in kleinen Krystallen sich absetzendes, alkaliunlösliches Pseudobromid. Unsere Verbindung zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit dem *o*-Vinylphenol von Fries und Fickewirth¹⁾, nmr ist sie beständiger als dieses. Sie bildet auch gleich diesem mit konz. Schwefelsäure ein gelbrotes Harz. Mit Mercuriacetat gibt sie die Propenylreaktion von Balbiano und Paolini.²⁾

Der Analyse nach liegt das homologe *o*-Propenylphenol oder *o*-Anol vor.

0,2179 g gaben 0,6437 CO₂ und 0,1417 H₂O.

| | Ber. für C ₉ H ₁₀ O | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 80,60 | 80,57 |
| H | 7,46 | 7,28 |

Der Körper hat sich also aus Salicylaldehyd gebildet im Sinne des Schemas:



Der hochsiedende Anteil, der in in einer Gesamtmenge von 11,8 g erhalten wurde, bildet ein sehr dickflüssiges, schwach gelbliches Öl, das keine Neigung zeigte zu erstarren. Die Sbstanz besitzt Phenolnatnr, indem sie sich in Natronlauge löst und durch Säuren daraus wieder fällt. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, schwerlöslich in Wasser. Sie entfärbt Brom in Chloroformlösung unter Bromwasserstoffentwicklung. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich das Produkt gleich dem Propenylphenol gelbrot. Mit Rücksicht auf seinen Siedepunkt und seine allerdings nicht ganz gut stimmende Analyse liegt vielleicht eine *dimolekulare* Form des Propenylphenols vor, wie eine solche

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 367 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3578 (1903).

auch vom Isoeugenol existiert. Die Verbindung bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

0,1914 g gaben 0,5642 CO₂ und 0,1451 H₂O.

| | Ber. für (C ₉ H ₁₀ O) ₂ (?) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 80,60 | 80,39 |
| H | 7,46 | 8,38 |

Entsprechend der Gesamtausbeute an Reaktionsprodukten hat sich Salicylaldehyd zu wenigstens 92 Proz. verkettet.

o-Vanillin und Magnesiumäthyljodid. (L.)

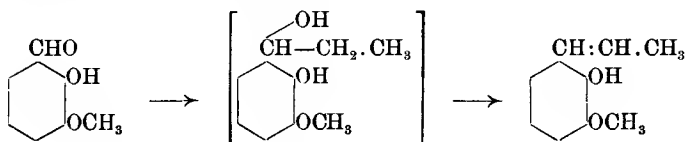
Eine filtrierte Magnesiumlösung aus 90 g Jodäthyl (etwa 600 M.M.) mit 18 g abgeschliffenem Magnesiumband in 400 g absolutem Äther wurde kombiniert mit einer Lösung von 30 g *o*-Vanillin¹⁾ (etwa 200 M.M.) in 90 g wasserfreiem Äther. Es fällt zuerst ein gelber zäher Niederschlag aus, der beim andauernden heftigen Schütteln erst mit der Hand, dann auf der Maschine sich löst, um einem weißen, nach mehreren Stunden seinerseits eine gelbliche Farbe annehmenden Niederschlag Platz zu machen. Die Zerlegung geschah bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure. Die das neue Produkt enthaltende ätherische Lösung wurde sorgfältig mit Sodalösung bis zur Neutralität geschüttelt, mit Wasser gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sie enthält aber noch organisch gebundenes Jod, das unbedingt erst beseitigt werden muß, wenn man bei der nachfolgenden Destillation eine völlige Polymerisation und Verharzung der Substanz vermeiden will. Wir haben für diesen Zweck Pyridin als ein recht geeignetes Mittel kennen gelernt. Man versetzt also die wie beschrieben vorbereitete ätherische Lösung mit 25 g reinem, wasserfreiem Pyridin, was die Fällung eines Niederschlags hervorruft. Nach zwölfstündigem Stehen ist dieser aber wieder gewichen und nun findet sich am Boden nur eine geringe Menge eines Öles vor, das jodwasserstoffsäures

¹⁾ Siedepunkt unter 11 mm 129° (Bad 140°).

Pyridin enthält. Die davon genau getrennte ätherische Lösung wurde jetzt im luftverdünnten Raume destilliert. Die Fraktionierung ergab 4,5 g unveränderten Aldehyd, 15 g eines unter 12 mm Druck bei 137—140° (Bad 155 bis 160°) siedenden farblosen Öles und 7 g nicht destillierbaren Rückstand.

Das Öl erstarrte sehr rasch zu prächtigen, seidenglänzenden Nadeln, die, aus heißem Ligroin krystallisiert, bei 81° schmolzen.

In der Verbindung liegt das erwartete 2-Oxy-3-methoxypropenylbenzol oder das *o*-Isoeugenol vor. Es ist entstanden nach dem Schema



0,1460 g gaben 0,3920 CO₂ und 0,0947 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 37,17 | 37,23 |
| H | 7,32 | 7,17 |

o-Isoeugenol ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Ligroin, Petroläther und Wasser. Es riecht in der Kälte nur schwach nach Nelken und zugleich etwas nach Anis, in der Hitze kratzend. Als Riechstoff ist es ebenso minderwertig, wie das *o*-Vanillin. Als Phenol löst es sich farblos in Natronlauge; beim Stehenlassen der Lösung fällt das Natriumsalz in weißen Blättchen aus. Das Styrolderivat löst sich blutrot in konz. Schwefelsäure und gibt mit Eisenchlorid eine rasch verschwindende Blaufärbung. Es gibt die Propenylreaktion (s. o.). Es ist nur mäßig flüchtig mit Wasserdampf. Die Ausbeute berechnet sich nach den obigen Angaben folgendermaßen: an *o*-Isoeugenol wurden gewonnen etwa 46 Proz. der Theorie, an Ausgangsmaterial zurück etwa 15 Proz. Somit wären umgesetzt etwa 85 Proz., wenn der Kolbenrückstand Zer-

setzungs- oder Polymerisationsprodukte des Eugenols enthielt.

Es ist aber zu betonen, daß die Ausbeutebestimmung hier nicht leicht zuverlässig erhalten wird, weil namentlich die zu Anfang der Reaktion ausfallenden Niederschläge zäh sind und nicht gut durchzuschütteln, was für einen quantitativen Reaktionsverlauf jedoch notwendig ist.

Brom-o-isoeugenoldibromid. Eine Lösung von 10 g o-Isoeugenol in der gleichen Menge Äther wurde mit einer Lösung von 20 g Brom in 80 ccm Äther unter Kühlung mit Kältemischung bei Gasbeleuchtung tropfenweise versetzt. Das über Nacht in weißen Blättchen ausgefallene Bromid krystallisiert aus Petroläther in Blättchen, leichtlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, vom Schmelzp. 111°.

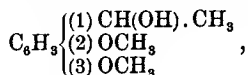
0,1771 g gaben 0,2490 AgBr.

| | | |
|----|--------------------------------|-------|
| | Ber. für $C_{10}H_{11}O_2Br_3$ | Gef. |
| Br | 59,70 | 59,97 |

o-Protocatechualdehyddimethyläther und Methylmagnesiumjodid (L.).

Eine Magnesiumlösung aus 42,6 g Jodmethyl (300 M.M.) mit 7,2 g Band in 250 g Äther wurde mit einer ätherischen Lösung (200 ccm) von 16,6 g (100 M.M.) o-Veratrumaldehyd kombiniert¹⁾, unter Kühlung mittelst Kältemischung. Nach einer Stunde wurde die Komplexverbindung durch Eis und verdünnte Essigsäure zersetzt, die Essigsäure durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Bicarbonatlösung sorgfältig entfernt und das nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen.

Das entstandene 2,3-Dimethoxyphenylmethylcarbinol,



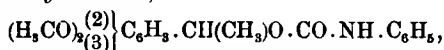
¹⁾ F. A. M. Nölting, Bull. Soc. ind. Mulhouse 79, 401 (1909); Zentrabl. 1910, I, 1880.

bildet eine unter 15 mm Druck bei 151—152° (Bad 160 bis 164°) siedende, farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute belief sich auf 17 g, entsprechend 93 Proz. der Theorie. Spezifisches Gewicht: $d_4^{20} = 1,1213$.

0,2894 g gaben 0,6983 CO₂ und 0,1993 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₃ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 65,93 | 65,81 |
| H | 7,69 | 7,71 |

Das *Phenylurethan*,



nach der Vorschrift von Klages¹⁾ dargestellt, krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 127°. Ausbeute 1,8 g aus 1,8 g Carbinol.

| | Ber. | Gef. |
|---|------|------|
| N | 4,7 | 5,1 |

o-Protocatechualdehyd und Äthylmagnesiumjodid.

Zu einer filtrierten Magnesiumlösung aus 109,2 g Äthyljodid (700 M. M.) und 16,8 g abgeschliffenem Magnesiumband (700 M. M.) in 400 g Äther wurde eine Lösung von 25 g Aldehyd (berechnet für 200 M. M. 27,6 g) in 220 g Äther tropfenweise hinzugegeben. Die zunächst entstehende orangefarbige Fällung weicht rasch einer weißen, später bildet sich eine gelbliche bis bräunliche zähflüssige Masse. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde unter Kühlung in der üblichen Weise mit der theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ätherische Lösung der Reihe nach mit etwas schwefliger Säure, dann wiederholt mit verdünnter Natriumacetatlösung, zum Schluß noch einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, rasch mit Chlorcalcium getrocknet und endlich zur Zerstörung noch vorhandener Jodverbindungen mit 25 g reinen wasserfreien Pyridins versetzt. Am folgenden Tage wurde versucht, den nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibenden öligen Rückstand der Vakuumdestillation zu unterwerfen. Zwischen 150

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3595 (1903).

und 190° unter 12 mm Druck fand eine offensichtliche Abspaltung von Wasser statt, ohne daß jedoch etwas überdestillierte. Auch eine Steigerung der Badtemperatur auf 225° bewirkte kein Übersieden des inzwischen dickflüssiger gewordenen Kolbeninhalts. Die Destillation wurde deshalb unterbrochen, worauf der Rückstand zu einem dunkelweinrot gefärbten, glasigen, sehr spröden Firnis erstarrte. Von diesem Firnis wurde auf gut Glück eine Elementaranalyse ausgeführt, die verhältnismäßig so scharf auf das erwartete *Orthopropenyllbrenzcatechin* stimmte, daß wir nicht daran zweifeln, daß der Firnis im wesentlichen aus einem Polymerisationsprodukt desselben bestand. Bei seiner Untersuchung gegen Lösungsmittel zeigte er ein so einheitliches Verhalten, daß es den Eindruck erweckte, als wenn selbst ein Gemisch verschiedenartiger polymerer Formen nicht vorläge. Die Substanz war vollkommen leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, kam jedoch aus diesen Lösungsmitteln nur als Firnis wieder zum Vorschein. Dagegen ist sie schwerer löslich in heißem Benzol und fällt daraus beim Erkalten in Form eines staubfeinen, bräunlich gefärbten Pulvers nieder. Eine Molekulargewichtsbestimmung der so gereinigten Substanz ergab, daß ein vierfach molekulares Produkt vorlag unter Zugrundelegung der durch die Analyse bestätigten Formel $C_9H_{10}O_2$. Die Verbindung gibt die bekannten Brenzcatechinreaktionen, löst sich genau, wie das früher untersuchte, ebenfalls noch nicht rein erhaltene Vinylbrenzcatechin¹⁾ mit fuchsinroter Farbe in konz. Schwefelsäure und gibt beim starken Erhitzen ein Sublimat von Brenzcatechin. Sie erweicht gegen 95°.

0,3170 g gaben 0,8305 CO_2 und 0,1905 H_2O .

0,4522 g erhöhten den Siedepunkt von 10,90 g Äther um 0,145°.

| | Ber. für $(C_9H_{10}O_2)_4$ | Gef. |
|---|-----------------------------|-------|
| C | 72,00 | 71,45 |
| H | 6,67 | 6,68 |
| M | 600 | 615 |

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4153 (1908).

Die Ausbeute betrug an Rohfirnis 23 g, entsprechend etwa 85 Proz. der Theorie. Zu bemerken ist, daß unveränderter Aldehyd nur spurenweise aufgefunden werden konnte.

F. Die Phenolaldehyde und fuchsin-schweflige Säure.

Wie bereits im allgemeinen Teile bemerkt worden ist, wurde das Reagens nach einer Vorschrift von Woodman und Lyford¹⁾ bereitet.

| | Aldehyde | Eintritt der Färbung nach etwa | Maximalintensität nach etwa | Entfärbung nach etwa | Bemerkungen über Färbung |
|-----------------|---|---|-----------------------------|----------------------|---|
| ohne Chloroform | Benzaldehyd | 1'' | 30'' | 30' (schwach) | sehr kräftig |
| | 2-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) | 5'' | 30'' | 10' | kräftig |
| | 3-Oxybenzaldehyd | 5'' | 30'' | 10' | kräftig |
| | 4-Oxybenzaldehyd | nach 2' kaum erkennbare, rasch verschwindende Färbung | | | |
| | p-Methoxybenzaldehyd. | 12'' | 60'' | 15' | schwächer |
| mit Chloroform | 2,3-Dioxybenzaldehyd (o-Protocatechualdehyd.) | keine deutliche Färbung | | | fester Aldehyd färbt sich etwas |
| | 2,4-Dioxybenzaldehyd (Resorcydaldehyd) | keine deutliche Färbung | | | |
| | 2,5-Dioxybenzaldehyd (Gentisinaldehyd) | 10'' | — | 3' | kräftig Farbstoff ist in CHCl ₃ unlöslich |
| | 3,4-Dioxybenzaldehyd (Protocatechualdehyd) | keine Färbung | | | fester Aldehyd färbt sich etwas |
| | 3-Oxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin) | 60'' | — | 15' schwach | mittelstark |
| | 4-Oxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin) | 45'' | — | 15' schwach | mittelstark |
| | 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd. (Piperonal) | 15'' | 20'' | 15' schwach | sehr kräftig |

Um möglichst quantitative Verhältnisse zu haben, wurde von jedem Aldehyd 0,1 g, in 3 ccm Wasser gelöst,

¹⁾ Journ. americ. chem. Soc. **30**, 1607 (1908); Zentralbl. **1908**, II, 2040.

mit 5 ccm der Fuchsinschwefligensäurelösung versetzt. Außerdem wurde bei allen Dioxybenzaldehyden 1 ccm Chloroform dazu gegossen und die Lösung damit nach Zugabe des Reagens durchgeschüttelt. Es bezweckt dies ein schärferes Erkennen der Färbung, denn das Chloroform nimmt meist den freigewordenen Farbstoff auf und gestattet so, die Entstehung der Färbung überhaupt, dann aber den Grad der Intensität zwischen den einzelnen Beispielen besser zu beurteilen.

Es ist noch zu betonen, daß unbedingt die Aldehyde vollständig sich in Lösung befinden müssen, weil zuweilen die ungelöste Substanz sich anders verhält, als ihre wäßrige Lösung.

Die vorstehende tabellarische Übersicht (S. 287) enthält nicht alle Aldehyde, die in der im allgemeinen Teile sich vorfindenden enthalten sind, weil bei ihrer Aufstellung noch nicht alle Aldehyde zur Verfügung waren. Die letztere Tabelle ist nachträglich ergänzt worden.

II. Über die Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppen in den Phenolaldehyden;

von *H. Pauly, Konrad Schübel und Karl Lockemann.*

Allgemeiner Teil.

Der zweite Teil der Untersuchungen über die Natur der Phenolaldehyde enthält eine Anzahl von Versuchen zum Nachweise, daß durch den Eintritt von einer Aldehydgruppe in den Kern eines Phenols dessen Säurenatur erhöht wird, d. h. die Ionisation des Phenolwasserstoffatoms gesteigert wird.

Zu unserm Bedauern war es auch hier nicht möglich, hauptsächlich aus den schon für den ersten

Teil dieser Untersuchung geltend gemachten Gründen, das experimentelle Material so auszugestalten, wie wir es gewünscht hätten. Wir mußten uns auf einige markantere Beispiele beschränken, vornehmlich, was die auf physikalischem Wege ermittelten Tatsachen angeht.

Dafür sind wir aber in der Lage, auch einen rein chemischen Nachweis für das zu erbringen, was sich aus den physikalischen Messungen ergeben hat, und keine überraschende Tatsache ist, daß die valenzlockernde Wirkung am Phenolsauerstoffatom dann am stärksten ist, wenn der Formylrest am o- oder p-Orte zum Phenolhydroxyl eintritt.

Es war das ja, soweit die Ionisation in Frage kommt, durch qualitative Versuche schon lange festgestellt, und auch die Bildung relativ wasserbeständiger Salze der o- und p-Oxybenzaldehyde erlaubte mit Recht diesen Schluß, durch den die Wirkung der Carbonylgruppe sich als analog zu derjenigen der Nitrogruppe in Nitrophenolen erwies.

Allein es hat doch auch ein Interesse, über diese Wirkungen quantitativ genauer unterrichtet zu sein.

Durch die Titrationen von Astruc und Murco,¹⁾ sowie Hans Meyer²⁾ wurden diese altbekannten Tatsachen in einer kaum über das Qualitative hinausgehenden Weise ergänzt. Die Versuche des letzteren zeigten, daß o- und p-Oxybenzaldehyd sich in Gegenwart von Phenolphthalein nahezu oder ganz als einbasische Säuren in 50prozentigem Alkohol titrieren, desgleichen Vanillin, daß aber m-Oxybenzaldehyd etwa nur ein Fünftel Molekül Alkali unter den gleichen Bedingungen braucht. Ferner zeigte sich, daß von den Dioxybenzaldehyden Protocatechualdehyd sich ebenfalls nur einbasisch titriert, obwohl es nicht ausgeschlossen gewesen wäre, daß er sich wie eine zweibasische Säure oder wenigstens annähernd so

¹⁾ Comptes rend. **131**, 944 (1900).

²⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **1903**, CXII. Bd. S. 666.

titriert hätte, nachdem ein Hydroxyl in p-Stellung vollkommen und eines in m-Stellung wenigstens teilweise soviel Alkali neutralisiert, wie eine einbasische Säure voraussetzt.

A. Wir haben zunächst diesen Befund Meyers durch den ebenfalls titrimetrisch ermittelten zu ergänzen, daß auch alle anderen bisher bekannten Dioxybenzaldehyde sich in alkoholisch-wäßriger Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator einbasisch titrieren, nämlich: der 2,3-, der 2,4- und der 2,5-Dioxybenzaldehyd.

Auffallend ist dies unserer Meinung nach eigentlich nur für den Resorcyaldehyd (2,4), weil hier *beide* Hydroxyle sich in einer ausgesprochenen Weise unter dem Einfluß des Carbonyls befinden.

Doch steht dies in völligem Einklang mit der Erscheinung, daß bekanntlich auch das analog substituierte 4-Nitroresorcin sich wie eine einbasische Säure verhält.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich vorerst folgendes allgemeine Bild über die acidifizierende Wirkung des Carbonyls gegenüber den Phenolgruppen:

1. *Die Acidifizierung kann sich auf jeden Ort des Benzolkernes erstrecken, nur ist sie in der m- wesentlich schwächer, als in o- und p-Stellung.*

2. *Sie erstreckt sich nur auf ein Hydroxyl, wenigstens bei den bisher nur bekannten unsymmetrischen zweiwertigen Phenolaldehyden. (Ob symmetrische mehrbasisch sind, ließe sich durch Titration des dreiwertigen Phloroglucinaldehyds schon entscheiden, doch liegen darüber keine Bestimmungen vor.)*

Diese Tatsache fand sich bei der quantitativen Bestimmung der Acidität durch Leitfähigkeitsmessung bestätigt: denn p-Oxybenzaldehyd und Protocatechualdehyd (3,4) sind nahezu gleich starke Säuren.

Es ergaben sich die Dissoziationskonstanten

$$\begin{array}{ll} \text{für p-Oxybenzaldehyd} & K_{25} = 2,2 \times 10^{-8} \\ \text{für Protocatechualdehyd} & K_{25} = 2,8 \times 10^{-8}. \end{array}$$

Ein annähernd richtiges Bild über den verschiedenartigen Grad der Beeinflussung an den drei Benzolkern-örtern gibt folgende Zusammenstellung, zu der zu bemerken ist, daß der jedenfalls zu hohe Wert für Salicylaldehyd von Walden¹⁾ herrührt, während der durch direkte Leitfähigkeitsmessung sehr schwer bestimmbare Wert des m-Oxybenzaldehyds eine Maximalgröße darstellt.

| | |
|------------------|---------------------------------|
| o-Oxybenzaldehyd | $K_{25} = 1,64 \times 10^{-7}$ |
| m- „ | $K_{25} = 1,0 \times 10^{-8}$ |
| p- „ | $K_{25} = 2,2 \times 10^{-8}$. |

Vergleicht man damit die entsprechenden Werte der drei Nitrophenole

| | |
|----|---------------------------------|
| o- | $K_{18} = 5,6 \times 10^{-8}$ |
| m- | $K_{18} = 4,4 \times 10^{-9}$ |
| p- | $K_{18} = 5,8 \times 10^{-8}$, |

wie sie kürzlich neu von Euler und Bolin²⁾ ermittelt worden sind, und nimmt man an, daß die Beeinflussung durch Nitro und Formyl für die drei Stellungen am Benzolkern parallel läuft, so müßte unter Zugrundelegung des Wertes für p-Oxybenzaldehyd derjenige für

| | |
|------------------|-------------------------------------|
| o-Oxybenzaldehyd | etwa 2 bis $2,5 \times 10^{-8}$ und |
| m- „ „ | 2×10^{-9} sein. |

Wir haben deshalb die Größen noch auf andere Weise zu ermitteln gesucht und wählten dazu die vergleichende Titration mit Phenolphthalein (Näheres ist im experimentellen Teile einzusehen), weil die sonst sehr gute Methode der Messung der Leitfähigkeit der Ammoniumsalze wegen der Bildung Schiffscher Basen hier unmöglich ist.

Diese wegen ihrer größeren Fehlerquellen seltener angewandte Methode besitzt wenigstens den Vorzug, daß sie weniger abhängig ist von Spuren anwesender Säuren und daher das *relative* Aciditätsverhältnis der drei Phenolaldehyde richtiger erkennen läßt. Jedoch brachte es die Methode mit sich, daß alle Werte um ein Mehrfaches

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 103 (1903).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 71 (1909).

zu hoch ausfielen, obwohl sie der gleichen Größenordnung, wie die durch direkte Messung ermittelten, angehörten.

Es wurde gefunden

für o-Oxybenzaldehyd $K = 1,0 \times 10^{-7}$

m- „ $K = 1,8 \times 10^{-8}$

p- „ $K = 8 \times 10^{-8}$.

Durch Vergleich des Wertes für p-Oxybenzaldehyd mit dem oben für diesen durch direkte Messung gefundenen kann man feststellen, daß die Methode die Werte 3,6mal zu hoch angegeben hat. Trifft dies auch für die o- und die m-Verbindung zu, so müßten die wahren Konstanten dieser beiden

o-: $2,8 \times 10^{-8}$ und m-: 5×10^{-9}

sein, also doch etwas höher, wie der obige Vergleich mit den Nitrophenolen ergab. Vor allem würde Salicylaldehyd etwas stärker sein, wie p-Oxybenzaldehyd.

B. Vergleicht man den von Walker¹⁾ festgestellten Wert für *Phenol* mit dem des *p-Oxybenzaldehyds*, so zeigt sich, daß in der p-Stellung der Aldehydrest die Acidität des Phenols um den etwa 170-fachen Wert steigert (Nitro um etwa das 440-fache).

Phenol: $K_{18} = 1,3 \times 10^{-10}$

p-Formylphenol: $K_{25} = 2,2 \times 10^{-8}$.

Zwischen Brenzcatechin, dessen Wert von uns durch direkte Messung zu

$K_{25} = 3,5 \times 10^{-10}$

festgelegt wurde und in geradezu auffallender Übereinstimmung mit einem von Euler und Bolin²⁾ durch Messung der Ammoniumsalze ermittelten Wert

$K_{18} = 3,3 \times 10^{-10}$

sich befindet,³⁾ und Protocatechualdehyd (K siehe oben) ist die Aciditätssteigerung eine deutlich geringere.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 138 (1899).

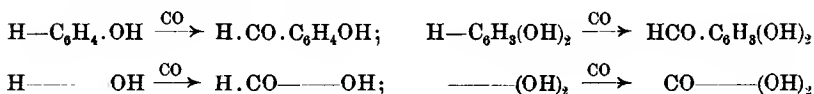
²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 71 (1909).

³⁾ Unsere Messungen lagen bereits vor dem Erscheinen derjenigen von Euler und Bolin vor, vgl. die Dissertation von Schübel, Würzburg 1909.

Letzterer ist nur eine um den 80-fachen Betrag stärkere Säure, als Brenzcatechin.

Es zeigt sich hier in abgeschwächtem Maße (durch das Dazwischentreten des Benzolkernes) die gleiche Wirkung, wie sie unendlich deutlicher bei der unmittelbaren Wirkung des Carbonyls auf Wasserreste statt hat.

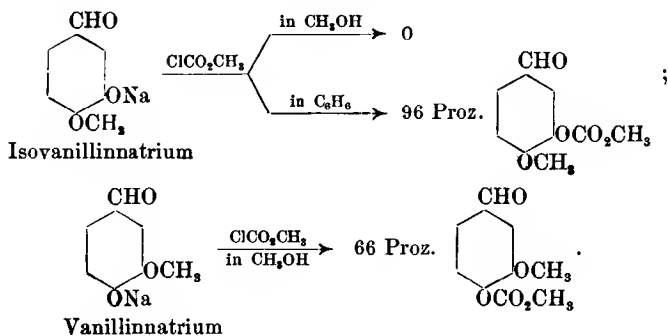
Beim Eintritt des Carbonyls in Wasser unter Bildung von Ameisensäure erfolgt eine Aciditätssteigerung sicher um das Vielmillionenfache, es entsteht eine starke Säure. Wirkt dagegen Carbonyl auf zwei Hydroxylgruppen ein, so ist die Aciditätssteigerung in der Kohlensäure eine mindestens hunderttausendmal geringere (K für Ameisensäure = 0,02, für Kohlensäure 1. Stufe = $3,04 \times 10^{-7}$ nach Walker und Cormack).



C. Obwohl Protocatechualdehyd sich, wie auch die übrigen Dioxybenzaldehyde in Gegenwart von Phenolphthalein einbasisch titriert, ist er natürlich zweibasisch. Nur ist bei ihm, genau wie bei der Kohlensäure, nur die erste Dissoziationsstufe stark hervortretend. Hinsichtlich der zweiten dürfte dieser Aldehyd sich nicht sehr wesentlich über den Dissoziationsgrad eines Phenols erheben.

So ist die m-Natriumverbindung des p-Methyläthers vom Protocatechualdehyd in Methylalkohol so stark dissoziiert, daß man mit Chlorkohlensäuremethylester nicht eine Spur eines Umsetzungsproduktes erhält, was aber sofort in einer Ausbeute von 96% gelingt, wenn man in Benzol arbeitet.

Dagegen gibt die p-Na-Verbindung des entsprechenden m-Methyläthers in Methylalkohol das korrespondierende Verkettungsprodukt in einer Ausbeute von 66 Proz. der Theorie.



Diese Erscheinungen haben natürlich Interesse für den Vanillinprozeß, hinsichtlich dessen die Technik jedenfalls über weit umfassendere Erfahrungen verfügen wird, als wir.

Hier sei nur darauf hingewiesen, daß aus theoretischen Gründen die Ausbeute an Vanillin niemals 50 Proz. übersteigen kann bei der direkten Methylierung von Protocatechualdehyd, und dies auch nur dann erreichen, wenn die beiden Phenolgruppen ihr Metall mit gleicher Festigkeit binden, was nur im nichtdissoziierenden Medium der Fall sein kann. Im dissoziierenden wird das Ausbeuteverhältnis der isomeren Methylierungsprodukte zueinander angenähert umgekehrt proportional dem Dissoziationsgrad der beiden Metallgruppen sein; es dürfte allerdings durch Vermehrung der Metallionen zugunsten der m-Stellung verschoben werden.

Wir fanden bei einer Methylierung im dissoziierenden Medium (Alkohol) das Mengenverhältnis zwischen Isovanillin (p-methyliert) und Vanillin (m-methyliert) etwa wie 9:1, dagegen im indifferenten Lösungsmittel wie 1:1 (neben einer gewissen Menge Dimethyläther).

D. Rivett und Sidgwick¹⁾ haben gefunden, daß das Verhältnis der Hydratationsgeschwindigkeiten von Säureanhydriden ungefähr gleich ist dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten der entstehenden Säuren.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **97**, 1677 (1910); Zentralbl. **1910**, II, 1035.

Da nun das früher beschriebene *cyclo*-Carbonat des Protocatechualdehyds¹⁾ im gewissen Sinne den Säureanhydriden zu vergleichen ist, insofern sein p-ständiges Phenolsauerstoffatom unter dem Einflusse zweier Carbonylgruppen steht, so sollte seine Hydratationsgeschwindigkeit ungefähr ebensoviel größer sein, als die des von Bender²⁾ beschriebenen Brenzcatechincyclocarbonates,

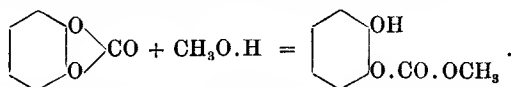


wie es die Dissoziationskonstante des Protocatechualdehyds gegenüber der des Brenzcatechins ist. In der Tat zeigte ein ohne besondere Vorsichtsmaßregeln angestellter Vergleichsversuch, daß (bei 50°) die Abspaltung der Kohlensäure beim Carbonat des Brenzcatechins mit einer etwa 75 mal kleineren Geschwindigkeit verläuft, als bei dem des Protocatechualdehyds. Die Dissoziationskonstante des Brenzcatechins ist aber um den 80 fachen Betrag kleiner, als die seiner Aldehydverbindung, wie wir oben sahen.

Die Dissoziation scheint also in weitgehendster Weise von der Beweglichkeit der den ionisierbaren Wasserstoff haltenden Sauerstoffvalenz direkt abhängig zu sein.

E. Diese Beziehung tritt noch deutlicher hervor, wenn der Kohlensäurerest nur auf einer Seite von einem seiner Phenolsauerstoffe losgelöst wird.

Einhorn³⁾ zeigte, daß das Brenzcatechincarbonat durch Alkohol einseitig aufgespalten wird:



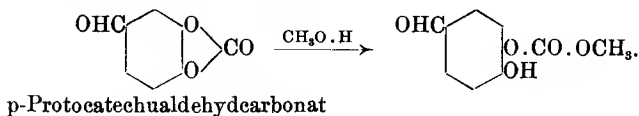
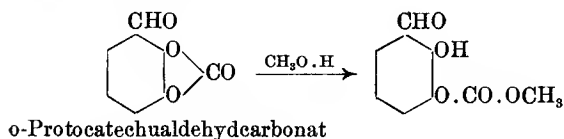
Wenn nun in den *cyclo*-Carbonaten der beiden theoretisch möglichen Aldehydebrenzcatechine die vom

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., **40**, 3096 (1908).

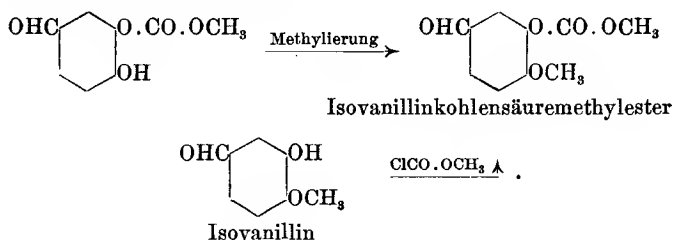
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 697 (1880).

³⁾ Diese Annalen **300**, 135 (1897).

Kern abgewandten Bindungen der o- und p-Phenolsauerstoffe loser sind, als die der m-ständigen Sauerstoffatome, so wäre zu erwarten, daß bei der analogen einseitigen Aufspaltung der Estergruppe durch Alkohol die Lösung vorwiegend in der o- und p-Stellung stattfinden würde und nur zum geringeren Teile in den m-Stellungen. Die Ergebnisse des Experimentes haben unsere Voraussetzung übertroffen: die Ringöffnung findet überhaupt nicht in der m-, sondern ausschließlich in der o- und der p-Stellung statt:

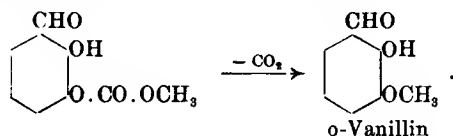


Ein direkter Stellungsbeweis war nur für das aus dem p-Carbonat erhaltene Produkt zu erbringen, indem bei der *Methylierung* des Aufspaltungskörpers der zum Vergleich synthetisch dargestellte *Kohlensäuremethylester* des *Isovanillins* sich bildete:



Versuche, auf analoge Weise die Konstitution des aus der o-Verbindung entstandenen Methylesters zu beweisen, scheiterten daran, daß dieser Ester sich jeder Methylierung gegenüber ablehnend verhielt und eher einer *völligen* Zerstörung seines Moleküls anheimfiel, als daß er Methyl aufnahm.

Ebenso mißlang es, durch Erhitzen Kohlensäure abzuspalten¹⁾ und durch Umwandlung in o-Vanillin die Konstitution des Esters zu erkennen:



Derartige Beweisversuche waren aber auch, nachdem wir die Eigenschaften der Verbindung uns näher angesehen hatten, vollkommen entbehrlich. Der Körper zeigte nämlich eine so unzweideutige Analogie zum Salicylaldehyd und zugleich eine so absolute Verschiedenheit vom m-Oxybenzaldehyd, daß schon damit die Frage nach der Stellung seiner freien Phenolgruppe sich entschied, wie folgende Übersicht zeigt:

| Reaktionen mit | Salicylaldehyd | m-Kohlensäuremethylester des o-Protocatechualdehyds | m-Oxybenzaldehyd |
|----------------|--|--|--------------------------------------|
| Sodalösung | löst sich gelb, fällt durch Säuren farblos | löst sich mit kräftig gelber Farbe, fällt durch Säure in farblosen Blättchen unverändert | blaßgelbe Lösung |
| Eisenchlorid | tief weinrote Färbung | tief weinrote Färbung | keine Färbung |
| Kupferacetat | olivgelbes, schwerlösliches Kupfersalz | olivgelbes, schwerlösliches Kupfersalz | keine Färbung und Fällung |
| Anilin | gelbes Anil ²⁾ | orangegelbes Anil | farblos |
| Diazokörpern | kuppelt ³⁾ | kuppelt | kuppelt nicht |
| Methylierung | methyliert sich schwer | methyliert sich nicht | methyliert sich leicht ⁴⁾ |

Der Grund, warum die Aufspaltung des Kohlensäureringes überhaupt nicht in der m-Stellung vor sich geht,

¹⁾ Vgl. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2237 (1909).

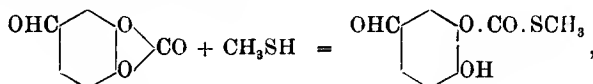
²⁾ Diese Annalen **241**, 344 (1887).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2094 (1901).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1826 (1900).

ist wohl in der geringen Fähigkeit des Methylalkohols zur Hydrolyse zu suchen, die nicht genügt, die Lösung der festeren Bindung des m-Phenolsauerstoffs herbeizuführen. Verstärkt man diese aber durch Hinzufügen von Chlorwasserstoff(-gas), so löst sich auch die m-Bindung: die Kohlensäure entweicht gasförmig.

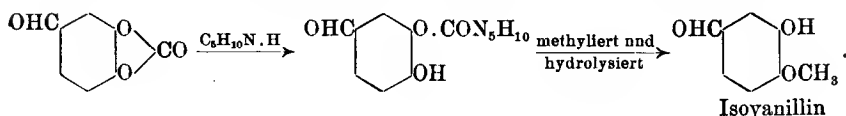
Der Ersatz des Sauerstoffs im Methylalkohol durch Schwefel bewirkt in den *Mercaptanen* eine totale Änderung der Funktion dem Carbonat des Protocatochualdehyds gegenüber. Obwohl das typische Wasserstoffatom in den Mercaptanen zweifellos noch sehr beweglich ist, zeigt sich bei den Mercaptanen keine Tendenz, die Kohlensäuregruppe anzugreifen:



dieselbe bleibt sogar in Gegenwart von Chlorwasserstoff intakt.

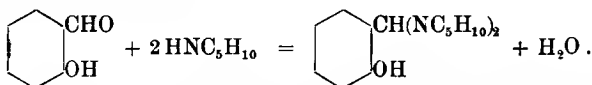
Die Mercaptane besitzen vielmehr ausschließlich Affinität zur Aldehydgruppe und es erklärt sich jetzt der in der vorigen Mitteilung geschilderte Unterschied in der Bildung und Stabilität der Acetale und der Mercaptale von Oxybenzaldehyden.

Amine mit verfügbarem Wasserstoff scheinen in der gleichen Weise das *cyclo*-Carbonat des Protocatechualdehyds aufzuspalten, wie Alkohol. Wenigstens konnte auf Grund des Umstandes, daß das Piperidinreaktionsprodukt bei der Methylierung und nachfolgenden Spaltung *Isovanillin* gibt, ermittelt werden, daß Piperidin bezüglich der Art der Aufspaltung sich dem Alkohol anschließt:



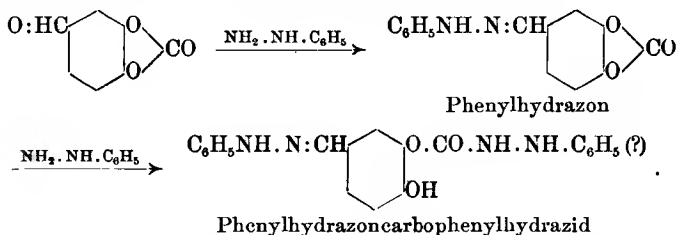
Doch hindert das nicht, daß bei freien Phenolaldehyden Piperidin auch mit der Aldehydgruppe zusammentritt, analog wie mit derjenigen des Benzal-

dehyds.¹⁾ So reagiert Salicylaldehyd mit Piperidin im Sinne der Gleichung:



Ähnlich zusammengesetzte Verbindungen des Salicylaldehyds mit Äthylanilin²⁾ und anderen sekundären Basen finden sich mehrfach in der Literatur.

Hydrazine greifen zuerst an der Aldehydgruppe und dann erst an der Estergruppe — wahrscheinlich auch in o- oder p-Stellung — an. Z. B. wirkt Phenylhydrazin folgendermaßen auf das *cyclo*-Carbonat des Protocatechualdehyds ein, wenn man annimmt, daß wie bei Piperidin der Esterrest in der p-Stellung geöffnet wird:



Daß die Anwesenheit beweglicher Wasserreste notwendig ist zur Aufspaltung des Kohlensäurerings, das folgt — obgleich es eigentlich überflüssig ist, dies noch besonders zu beweisen — daraus, daß *wasserfreie* tertiäre Basen, wie scharf entwässertes Pyridin, aus Protocatechualdehydcarbonat auch beim Erwärmen nicht eine Spur von Kohlensäure frei machen, daß dagegen, wie mehrfach gezeigt worden ist³⁾, schon durch die theoretisch erforderliche Menge Wasser die Verseifung quantitativ wird.

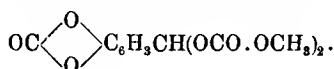
Gleich widerstandsfähig sind diese Ester auch gegen *Essigsäureanhydrid*. Man kann Protocatechualdehydcarbonat stundenlang mit Essigsäureanhydrid kochen, ohne

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 679 (1884).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 733 (1887).

³⁾ Z. B. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2353 (1909).

auch nur die geringste Veränderung zu bemerken. Ein Austausch des Kohlensäurerestes gegen Acetylgruppen findet also nicht statt. Auch dann nicht, wenn durch einen Tropfen konz. Schwefelsäure¹⁾ die Beweglichkeit der Atome gesteigert wird. Dies hat dann aber die andere Wirkung, daß nun die Aldehydgruppe zur Reaktion kommt. Es entsteht das schon früher aus „Dichlorpiperonal“ mit Silberacetat erhaltene Diacetatcarbonat²⁾



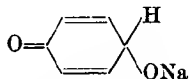
Die damalige Mitteilung, daß aus Protocatechualdehydcarbonat und Essigsäureanhydrid dieser Körper nicht erhältlich sei, gilt also nur mit der Einschränkung, daß man dem Essigsäureanhydrid keinen weiteren Zusatz macht.

Es bleibt jetzt noch die Salzbildung der Phenolaldehyde zu erörtern. Hier zeigt sich die auffallende Erscheinung, daß, während alle Mono- und Dioxybenzole *farblose* Alkali- und Erdalkalisalze bilden³⁾, die ent-

¹⁾ Franchimont, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1941 (1879).

²⁾ Pauly u. Alexander, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2950 (1909).

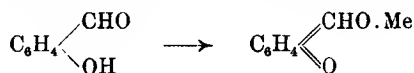
³⁾ Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit mancher Phenole gegen Luftsauerstoff in alkalischer Lösung kann es allerdings zuweilen scheinen, als seien einzelne Salze der Phenole gefärbt. Einer solchen Täuschung sind auch Euler und Bolin (Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 71 [1909]) anheim gefallen, indem sie glaubten, Hydrochinon und Brenzcatechin gäben farbige Salze, und für das Natriumsalz des Hydrochinons die reaktionschemisch unmögliche Formel



aufstellten. Es gibt indessen ein einfaches Mittel, zu erkennen, ob Phenolsalze farbig sind oder nicht: man schließt die Luft aus und setzt der alkalischen Lösung ein wenig Zinkstaub zu: sie wird alsdann rasch entfärbt werden. Man kann sich am bequemsten davon durch Reagensglasversuche überzeugen, indem man das Glas bis zum Rande mit der Lösung füllt, verstopft und in Gegenwart des

sprechenden Salze der Aldehydphenole häufig ausgesprochene Färbung zeigen.

Hantzsch¹⁾ hat früher lediglich auf Grund dieses Umstandes die Meinung ausgesprochen, daß die farbigen Salze der Phenolaldehyde chinoid umgelagert seien, z. B.



zu „mero-chromo“-Verbindungen.

Dies würde also z. B. beim Salicylaldehyd der Fall sein, während die farblosen Salze des p-Oxybenzaldehyds nach Hantzsch absolut echte Phenolsalze wären.

In allerjüngster Zeit²⁾ hat er seine Meinung darüber aber geändert auf Grund von Refraktionsbestimmungen und gelangt zu dem Resultat, daß auch der p-Oxybenzaldehyd bei dem Übergang ins Salz eine ähnliche konstitutive Veränderung erleidet, wie der Salicylaldehyd. Damit verliert natürlich die frühere Ansicht ihre Stütze und das Moment der Farbe wird für Konstitutionsfragen bei den Phenolaldehyden bedeutungslos.

Wir haben also keine Veranlassung, uns mit der Frage, ob auf Grund ihrer Eigenfarbe oder der ihrer Salze Phenolaldehyde unter Umständen chinoid umgelagert sind oder nicht, weiter zu befassen, um so Zinkstaubs umkehrt. Hydrochinon zeigt dabei eine schön violette Fluorescenz seiner farblosen Alkalilösung.

Das farblose Bariumsalz des Brenzcatechins, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ba}$, kann man ohne diese Vorsicht leicht gewinnen, wenn man eine alkoholische Brenzcatechinelösung zu einer im Überschuß befindlichen gesättigten Barytlösung fließen läßt. Das Salz fällt in silberglänzenden, farblosen Blättchen aus, und läßt sich durch rasches sukzessives Waschen mit halbgesättigter Barytlösung, 30 prozentigem, 60 prozentigem, absolutem Alkohol und zuletzt Äther und möglichst rasches Trocknen im Vakuum rein erhalten.

0,2560 g Salz gaben 0,2424 BaSO_4 .

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Ba | 55,99 | 55,78 |

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3087 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 95 (1910).

weniger, als uns bei unseren zahlreichen Versuchen über diese Körperklasse nirgendwo auch nur eine Andeutung dafür aufgestoßen ist, daß wir mit anders konstituierten Substanzen zu tun hätten, als man bisher annahm.

Nichtsdestoweniger haben wir auch nach dieser Richtung einige Prüfungen angestellt.

Von diesen sei nur angeführt, daß vor allem die Farbe der Alkalisalze, wenn dieselbe ganz oder teilweise durch den Chinotypus verursacht wäre, momentan verschwinden müßte, wenn die farbigen Lösungen auch nur mit schwachen Reduktionsmitteln in Berührung kommen, da es wohl nur wenige Körperklassen in der organischen Chemie gibt, die im allgemeinen so empfindlich gegen nascierenden Wasserstoff sind, als die chinoiden Substanzen.

So schreiben Bistrzycki und Herbst¹⁾ über das *Diphenylchinomethan*, daß es durch *Eisessig* und *Zink rasch reduziert* werde, also durch ein notorisch ziemlich schwaches Reduktionsmittel.

Wir haben etwas kräftigere Mittel angewandt, um die gelbe Farbe alkalischer Lösungen von Protocatechualdehyd zum Verschwinden zu bringen, nämlich neben Zinkstaub, der in siedendem Alkali und Ammoniak wohl schon etwas stärker reduziert, als in saurer Lösung, und alkalischer Zinnoxydullösung, *Aluminiumamalgam* und Alkali in der Siedehitze, Natriumamalgam, metallisches *Natrium* in kochendem *Alkohol*. Allein die Farbe blieb in allen Fällen entweder vollständig oder lange bestehen, und es ist eigenartig zu sehen, wie z. B. nach dem Einwerfen eines Stückes metallischen Natriums in die anfangs farblose Lösung von Protocatechualdehyd in Alkohol trotz des Einsetzens einer stürmischen Wasserstoffentwicklung die kräftig gelbe Farbe der Alkaliverbindung auftritt und bestehen bleibt, bis ein mittelgroßes Stück fast aufgelöst ist. Nach längerer Einwirkung schwächt sich die Farbe freilich langsam ab, aber man

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2335 (1903).

geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß schließlich auch überhaupt kein unreduzierter Aldehyd mehr in Lösung ist.

Die Bildung farbiger Salze ist bei den Phenolaldehyden an bestimmte relative Stellungen der Phenolgruppen zum Aldehydrest und zueinander geknüpft. Die gleichen Bedingungen, die auch schon bei den freien Säuren Farbe hervorrufen, gelten in verstärktem Grade für die Farberzeugung bei den Salzen. In welcher Weise diese Verstärkung vor sich geht und sich ändert, gehört in eine farbchemische Untersuchung, ebenso wie auch quantitative diesbezügliche Versuche.

Hier sei nur eine kurze Tabelle angefügt, aus der qualitativ zu erkennen ist, in welcher Weise mit der Anzahl der Metallionen und mit der Stellung der Substituenten am Benzolkern die Farbe in alkoholischen Lösungen sich ändert. Um eine Täuschung über die wahre Eigenfarbe durch Luftoxydation zu vermeiden, die übrigens bei den Phenolaldehyden im Gegensatz zu den Phenolen meist nur schwach ist, wurde den alkalischen Lösungen etwas Zinkstaub zugegeben, der aber meist sich als überflüssig erwies.

Der Tabelle (S. 304) ist eine Übersicht der ähnlich in der Farbe sich vertiefenden Anile angegliedert.

Die stärkste Vertiefung findet also bei den Oxybenzaldehyden statt, wenn Formyl in o-Stellung zu einem Phenolhydroxyl steht, und zwar ansteigend in der Reihenfolge der Phenole: Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon; bei den Anilen in der Reihenfolge: Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin. Stärkste Farbabnahme ist bei p-Stellung zu konstatieren, und zwar namentlich in der Resorcinanordnung der Phenolgruppen.

In Substanz wurden von den Salzen der nach dieser Richtung hin noch weniger erforschten Dioxybenzaldehyde die schwerlöslichen Bariumverbindungen der beiden Aldehydobrenzcatechine dargestellt, von denen der o-Körper *orange*, das p-Salz *eigelt* ist. Beide unter-

| -benzaldehyd | Eigefarbe in Substanz | in äthylalkoholischen Lösungen | | | Farbe des Anils |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|---|----------------------------|
| | | ohne Alkali | nach Zusatz v. weniger als 1 Äq. NaOH | nach Zusatz von mehr als 2 Äq. NaOH | |
| 2-Oxy- | fast farblos | farblos | hellgelb | hellgelb | citronengelb ¹⁾ |
| 3-Oxy- | farblos | farblos | bläßgelb | bläßgelb | farblos ²⁾ |
| 4-Oxy- | farblos | farblos | farblos | farblos | hellgelb ³⁾ |
| 2-Oxy-3-methoxy- | grüngelblich | grüngelblich | goldgelb | goldgelb | hellrot ⁴⁾ |
| 3-Oxy-4-methoxy- | farblos | farblos | grüngelblich | grüngelblich | ? |
| 4-Oxy-3-methoxy- | farblos | farblos | farblos | farblos | hellgelb ⁵⁾ |
| 2,3-Dioxy- | schwefelgelb | grüngelblich | citronengelb | orange | scharlach ⁶⁾ |
| 2,4-Dioxy- | farblos | farblos ⁷⁾ | farblos | farblos | farblos(?) ⁷⁾ |
| 2,5-Dioxy- | gelb | gelb | chromgelb | orangerot | kupferrot ⁸⁾ |
| 3,4-Dioxy- | farblos | farblos | farblos | saffrangelb | bläßgelb ⁹⁾ |

¹⁾ Diese Annalen 241, 344 (1887).⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1813 (1910).⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 935 (1902).²⁾ Diese Annalen 313, 1127 (1901).⁵⁾ Zentrabl. 1910, I, 1888.⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1987 (1881) u. eigne Pr.³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1271 (1877).⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1813 (1910).⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1813 (1910).

scheiden sich von der entsprechenden farblosen Ba-Verbindung des Brenzcatechins dadurch, daß sie 2 Mol. festgebundenes Wasser enthalten, die o-Verbindung enthält aber außerdem noch 2 Mol. leicht entweichendes Wasser.

Experimenteller Teil.¹⁾

1. Leitfähigkeits- und Verseifungsgeschwindigkeitsmessungen und Titrationsen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit sehr schwacher Säuren mit einer Konstante, die kleiner als 10^{-6} ist durch direkte Messung erfordert bekanntlich eine ganz besondere Sorgfalt, will man sich nicht sehr großen Fehlerquellen aussetzen. Vornehmlich muß das Wasser den praktisch höchst erreichbaren Grad von Reinheit besitzen.

Wir konnten einen im hiesigen Institut befindlichen Destillationsapparat benutzen, den seinerzeit auch Hantzsch zur Gewinnung sehr schlecht leitenden Wassers verwendet hatte. Indem wir nach seiner Vorschrift²⁾ nur das Mitteldestillat auffingen, erhielten wir ein Wasser, das mit einer Leitfähigkeit von $8,7 \times 10^{-7}$ bei 25° eben noch rein genug war, um größeren Fehlern zu entgehen.

Aber auch so erwies sich die Leitfähigkeitsmessung des Brenzcatechins als eine Operation, die ganz spezieller Kautelen bedurfte.

Vor allem zeigte sich, daß man die größte Fehlerquelle schon bei der Vorbereitung der Substanz riskiert, wenn man nicht allerreinste *Lösungsmittel* zu ihrer

¹⁾ Dieser Abschnitt gliedert sich in folgende Teile:

1. Leitfähigkeits- und Verseifungsgeschwindigkeitsmessungen und Titrationsen. 2. o-Protocatechualdehyd nebst Derivaten. 3. p-Protocatechualdehyd nebst Derivaten. 4. Verbindungen anderer Oxymalaldehyde.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 215 (1902).

Reinigung verwendet. So mußte namentlich darauf geachtet werden, daß Lösungsmittel, wie Äther oder Benzol, *die über Natriumdraht gestanden hatten, nicht benutzt wurden*, ohne zuvor in einem Claisen-Kolben destilliert worden zu sein, der in seinem aufsteigenden Arme einen lockeren, größeren Pfropfen ausgedämpfter Glaswolle enthielt. Denn z. B. auch Benzol löst beim Stehen über Natriumdraht nicht zu vernachlässigende Quantitäten Natriumoxyd auf, die von dem Brenzcatechin später aufgenommen werden. Welchen Einfluß diese Spuren haben, kann man abgesehen von der sehr viel größeren Leitfähigkeit auch daran erkennen, daß aus nichtdestilliertem Benzol krystallisierte Proben in wäßriger Lösung beim mehrtägigen Stehen dunkelten, während reine Präparate dauernd farblos bleibende Lösungen gaben. Selbstredend mußte hier auch ganz besonders auf die Qualität der benutzten Glasgefäße geachtet werden; wir fanden für unsere Zwecke das im Handel unter dem Titel „Resistenzglas“ gehende als das geeignetste. Zum Ausdämpfen wurde nur bestes Leitfähigkeitswasser verwendet.

Unser Brenzcatechin entstammte in Form eines sehr schönen Präparates der Grube Messel bei Darmstadt. Es genügte einmalige Destillation, um ein konstant unter 12 mm Druck bei 122° siedendes, wasserhelles Destillat zu erhalten. Das blendend weiße Präparat wurde dann noch einmal vor der Messung, wie beschrieben, aus gereinigtem Benzol krystallisiert und auf einem ausgedämpften Tonteller getrocknet.

Damit waren aber die Schwierigkeiten noch keineswegs behoben. Denn nun traten neue bei der Messung selbst auf. Es zeigte sich, daß die Platinelektroden, wenn nur während eines Bruchteils einer Minute Strom durch sie hindurch gegangen war, die Eigenschaft annahmen, das Brenzcatechin kräftig zu oxydieren und infolgedessen die in den ersten Sekunden sehr geringe Leitfähigkeit sprunghaft in die Höhe zu treiben. Obwohl dies natürlich bei platiniierten Elektroden stärker der Fall ist, als

bei blanken, konnten wir doch bei den ersteren bleiben, als wir folgendermaßen verfahren:

1. Es kamen für die Verdünnungen jedesmal neu hergestellte Lösungen zur Verwendung. 2. Der Eintritt der konstanten Temperatur wurde in einem, in dem nämlichen Thermostaten befindlichen Vergleichsgefäß von gleichen Dimensionen und Flüssigkeitsinhalt kontrolliert, und dabei nach Eintritt der Temperaturkonstanz der Sicherheit halber bis zur Messung jedenfalls noch 10' gewartet. 3. Die Elektrode wurde vor jeder neuen Messung frisch ausgekocht, wodurch sie ihre Oxydationsfähigkeit verliert; sie wurde in einem dritten, mit Leitfähigkeitswasser gefüllten Gefäß gleichfalls vorgewärmt und unmittelbar vor der Messung in die neue Lösung eingesetzt. Der sich dann ergebende Wert der ersten Sekunden erwies sich jetzt als zuverlässig. Ferner wurde vor jeder Messung untersucht, ob Elektrode und Wasser keine Fehler verursachten.

Brenzcatechin

gab unter Einhaltung der beschriebenen Bedingungen folgende Zahlen:

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$. μ_∞ (nach Ostwalds Tabelle) = 381.

| v | μ | $\alpha \cdot 10^4$ | K |
|-------------------------------|-------|---------------------|-----------------------|
| 8 | 0,02 | 0,53 | $3,4 \times 10^{-10}$ |
| 16 | 0,027 | 0,71 | $3,1 \times 10^{-10}$ |
| 32 | 0,045 | 1,18 | $4,3 \times 10^{-10}$ |
| Mittel: $3,5 \times 10^{-10}$ | | | |

p-Oxybenzaldehyd.

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$. $\mu_\infty = 380$.

| v | μ | $\alpha \cdot 10^8$ | K |
|------------------------------|-------|---------------------|----------------------|
| 16 | 0,26 | 0,68 | $2,9 \times 10^{-8}$ |
| 32 | 0,29 | 0,76 | $1,8 \times 10^{-8}$ |
| 64 | 0,42 | 1,11 | $1,9 \times 10^{-8}$ |
| 128 | 0,63 | 1,66 | $2,2 \times 10^{-8}$ |
| Mittel: $2,2 \times 10^{-8}$ | | | |

m-Oxybenzaldehyd.

Der Aldehyd oxydiert sich so schnell, daß selbst die im ersten Augenblick erhaltenen Leitfähigkeitszahlen noch unsicher sind. Außerdem ist es hier besonders schwierig, den Aldehyd bei der Vorbereitung von den letzten Spuren Säure zu befreien. Er wurde, wie folgt, zur Analyse vorbereitet. Reinsten käuflicher Aldehyd wurde in ätherischer Verdünnung 10—12 mal mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat gründlich durchgeschüttelt und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Hierbei ging er in der gesamten Menge unter 20 mm Druck konstant bei 160—161° (unkorr.) (Bad: 178—180°) über. Das noch flüssige Destillat wurde in heißes reines Benzol gegossen, aus dem der Körper in reinweißen Krystallen ausfiel, die entsprechend der Literaturangabe bei 104° schmolzen.

Die Leitfähigkeit wurde wegen der Unsicherheit der größeren nur bei den beiden geringsten Verdünnungen bestimmt.

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$. $\mu_\infty = 380$.

| v | μ | $\alpha \cdot 10^3$ | K |
|------------------------------|-------|---------------------|----------------------|
| 16 | 0,17 | 0,44 | $1,2 \times 10^{-8}$ |
| 32 | 0,20 | 0,52 | $0,8 \times 10^{-8}$ |
| Mittel: $1,0 \times 10^{-8}$ | | | |

Protocatechualdehyd.

Der Protocatechualdehyd wurde aus reinstem konstant im Vakuum bei 162° unter 13 mm Druck siedendem und mehrfach aus reinem Benzol krystallisiertem *cyclo*-Carbonat durch verseifendes Kochen mit Leitfähigkeitswasser gewonnen und aus solchem noch zweimal umgelöst. Um allenfalls noch vorhandene Spuren Kohlensäure zu entfernen, wurde nach dem Vorschlage von Nernst durch die zur Messung bestimmte Lösung bei 50° etwa eine halbe Stunde lang ein kohlensäurefreier Luftstrom geleitet.

Leitfähigkeit: $t = 25^{\circ}$. $\mu_{\infty} = 379$.

| v | μ | $\alpha \cdot 10^3$ | K |
|-----|-------|---------------------|----------------------|
| 8 | 0,17 | 0,449 | $2,5 \times 10^{-8}$ |
| 16 | 0,25 | 0,659 | $2,7 \times 10^{-8}$ |
| 32 | 0,38 | 1,00 | $3,1 \times 10^{-8}$ |
| 64 | 0,56 | 1,48 | $3,4 \times 10^{-8}$ |
| 128 | 0,82 | 2,16 | $2,9 \times 10^{-8}$ |

Mittel: $2,8 \times 10^{-8}$

Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen den cyclo-Carbonaten des Brenzcatechins und des Protocatechualdehyds.

Es wurden äquimolekulare Mengen der beiden Carbonate, nämlich 1,36 g des Esters vom Brenzcatechin (10 M.M.) und 1,64 g desjenigen vom Protocatechualdehyd (10 M.M.) in zwei gleichgroßen Gefäßen in je 20 ccm Aceton gelöst. Die beiden in dem nämlichen Bade befindlichen kleinen Kölbchen wurden mit Gasableitungsröhren versehen, die die entwickelte Kohlensäure mit konz. Kochsalzlösung gefüllten Eudiometern zuführten, sodaß das Gasvolumen direkt abgelesen werden konnte. Da beide Substanzmengen gleich viel Kohlensäure entwickeln mußten, so war das Verhältnis der entwickelten Gasvolumina direkt ein Maß für das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten. Durch einen Vorversuch wurde zunächst ermittelt, daß der Kohlensäureester des Brenzcatechins unter 30° kein Gas auf Zusatz von Wasser entwickelt. Es wurde deshalb beiden Lösungen bei einem neuen Versuch je 10 ccm eines 50 prozentigen wäßrigen Pyridins durch Tropftrichter zugefügt, nachdem beide Lösungen auf 50° erwärmt worden waren. Jetzt entwickelte sich aus beiden Gefäßen, die natürlich auch Siedesteine enthielten, gleichmäßig Kohlensäure.

$t = 50^{\circ}$, Ablesung nach 3 Minuten, Brenzcatechin-carbonat 3 ccm, Protocatechualdehydcarbonat 225 ccm.

Da theoretisch bei $t = 20^{\circ}$ und 760 mm etwa 240 ccm (= 0,44 g) CO_2 aus den angegebenen Substanzmengen sich entwickeln mußten, so wurde keine weitere Ablesung mehr gemacht.

Somit verseift sich Protocatechualdehydcarbonat 75 mal schneller als Brenzcatechincarbonat.

*Bestimmung der Dissoziationskonstanten von
o-, m- und p-Oxybenzaldehyd durch Titration in Gegenwart
von Phenolphthalein.*

Diese Methode beruht auf folgenden Gesichtspunkten¹⁾:

Die Dissoziationskonstante einer Säure ist gegeben durch die Gleichung

$$\frac{(H')(A')}{(U)} = K,$$

wo (H'), (A'), (U) die Konzentrationen des Wasserstoffions, des Säureanions und des nicht dissoziierten Anteils der Säure bedeuten.

Nun ist die (H')-Konzentration in einer eben entfärbten Phenolphthaleinlösung²⁾: $10^{-7.5}$. Nimmt man, was zunächst mit genügender Annäherung zutrifft, an, daß in der neutralisierten Lösung das Salz vollständig dissoziiert ist, dann hat man also in der Lösung: Wasserstoffionen der erwähnten Konzentration, Natriumionen, deren Konzentration gleich der des gesamten Natriums gesetzt wird, und Anionen der Säure, deren Konzentration praktisch gleich der der Natriumionen ist. Außerdem undissoziierte Säure, deren Menge gleich ist dem Überschuß der angewandten Säuremenge über die berechnete.

Es wurde nun folgendermaßen verfahren:

Normallösungen der drei Oxyaldehyde in Methylalkohol (12,2 g in 100 ccm) wurden so lange zu 50 ccm einer mit zwei Tropfen einer verdünnten Phenolphthaleinlösung (in 30 prozentigem Alkohol) versetzten $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gegeben, bis gerade wirkliche Entfärbung eintrat.

| | |
|--|--|
| Dazu waren erforderlich statt der berechneten 5,00 ccm | |
| beim o-Oxybenzaldehyd | 6,55 ccm, |
| „ m- „ | 13,80 ccm (Grenze schwer zu erkennen), |
| „ p- „ | 7,00 ccm. |

¹⁾ Wir sind Herrn Privatdozent Dr. v. Halban für freundliche Winke bei dieser Bestimmung zu bestem Danke verpflichtet.

²⁾ Fels, Zentralbl. 1904, I, 1171.

Das Verhältnis der Konzentrationen des Säureanions und der undissoziierten Säure ist also z. B. im ersten Falle $\frac{5}{6,55 - 5}$; und die Konstante somit für die o-Verbindung: $\frac{5}{1,55} \times 10^{-7,5} = 1,0 \times 10^{-7}$.

Analog berechnet sich für die m-Verbindung: $1,8 \cdot 10^{-8}$ und für die p-Verbindung: $8 \cdot 10^{-8}$.

Die Fehlerquellen liegen nun so, daß die gefundenen Zahlen sicher zu hoch, d. h. der gebrauchte Überschuß zu klein ist. Denn der aus praktischen Gründen nicht gut zu vermeidende Methylalkohol drängt die Hydrolyse zurück. Auch können Spuren von Kohlensäure das Resultat beeinflussen. Endlich ist man abhängig von der Richtigkeit der Vergleichsgröße.

Titration der Dioxybenzaldehyde in Gegenwart von Phenolphthalein.

Es erwies sich im Einklang mit den vorhergehenden Bestimmungen als zweckmäßig, die Titrationsen der vier Dioxybenzaldehyde in 20 prozentigem Alkohol vorzunehmen.

Je ein Millimolgramm (0,138 g) des betreffenden Aldehyds wurde in 250 cem 20 prozentigem Alkohol gelöst und nach Zugabe von zwei Tropfen Phenolphthalein auf Rot titriert mittelst einer $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

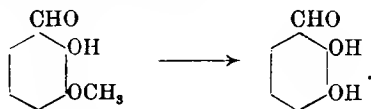
| | |
|---------------------------------|-----------|
| Verbrauch: 2,3-Dioxybenzaldehyd | 9,9 cem, |
| 2,4- „ | 9,9 cem, |
| 2,5- „ | 9,9 cem, |
| 3,4- „ | 10,0 cem, |
| berechnet | 10,0 cem. |

2. o-Protocatechualdehyd nebst Derivaten.

Es ist schon vorläufig mitgeteilt worden¹⁾, daß man diesen vierten der heute bekannten Dioxybenzaldehyde

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1813 (1910).

gewinnen kann durch Entmethylierung des *o*-Vanillins (2-Oxy-3-methoxybenzaldehyds.)



Die Darstellung dieses gegen Halogenwasserstoff ziemlich empfindlichen Aldehyds wäre wohl durch Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren nicht möglich gewesen, wenn nicht Störmer kurz vorher eine ebenso milde, wie wirksame Entalkylierungsmethode¹⁾ bekannt gegeben hätte. Sie besteht darin, daß man die Spaltung in heißem Eisessig mit starker Bromwasserstoffsäure vornimmt. So brauchbar dieser Weg nun im allgemeinen auch sein mag, so lehrten doch eine Reihe schlecht verlaufer Versuche, daß man hier unter besonderen Vorichtsmaßregeln verfahren muß, wenn die Ausbeute nicht geringfügig bleiben soll. Es gelingt jetzt aber ohne Schwierigkeit, sie auf annähernd 50 Proz. der Theorie zu bringen. Wir verfahren, wie folgt:

Höchstens 50 g *o*-Vanillin²⁾ werden in 150 g Eisessig (99 Proz.) gelöst in einem Kolben, der einen Kühler mit Gasableitungsrohr und eine graduierte Bürette trägt. Ersteres gestattet, das entweichende Brommethyl in einer mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten, graduierten Fünfliterflasche zu sammeln und so den Gang der Spaltung zu verfolgen, die bewirkt wird durch die theoretische Menge 48 prozentiger Bromwasserstoffsäure (57 statt der

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 321 (1908).

²⁾ Wir haben diese bei der technischen Darstellung von Vanillin aus Guajacol nach dem Reimer-Tiemannschen Verfahren als Nebenprodukt bekanntlich abfallende Verbindung in größerer Menge von der *Société Chimique des Usines du Rhône* (anc. Gilliard, Monnet & Cartier) in Paris beziehen können. Die Firma hatte die Gefälligkeit, uns ein krystallisiertes Präparat von tadelloser Reinheit zu einem relativ mäßigen Preise zu überlassen, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit der Angabe von F. A. M. Nölting (a. a. O.) zu 45,5° gefunden wurde.

berechneten 56,3 ccm). Man giebt eisenfreie Siedesteine hinzu und erhitzt zunächst die Eisessiglösung in einem konstant auf 135–140° gehaltenen Paraffinbade zum gelinden Sieden. Dann läßt man durch die Bürette während etwa 20 Minuten ungefähr die Hälfte der Bromwasserstoffsäure hinzulaufen, den Rest langsamer in dem Tempo, wie sich in der Flasche Gas ansammelt. Doch soll zweckmäßig der Prozeß die Dauer von 1½ Stunden nicht wesentlich überschreiten. Als Richtschnur diene, daß unter den gegebenen Mengenverhältnissen etwa 3000–3200 ccm Brommethylgas bei Beendigung der Spaltung in der Maßflasche vorhanden sind. Das entspricht keineswegs der theoretischen Menge; das Minus erklärt sich dadurch, daß ungefähr ½ Liter Brommethylgas von der Salzlösung aufgenommen wird.

Sobald die Gasentwicklung beginnt träge zu werden, kühlt man rasch ab, verdünnt mit 50 ccm Eisessig und fällt die noch anwesende Bromwasserstoffsäure fast vollständig durch eine Lösung von gelbem Bleioxyd in Eisessig aus. Man saugt von dem Bromblei ab, engt bei 50° unter niederem Drucke ein und fraktioniert den Rückstand im Vakuum, indem man das unter 12 mm Druck von 100° bis etwa 130° Übergehende für sich sammelt. Dieser Anteil besteht fast ganz aus Dioxyaldehyd, während der Nachlauf unverändertes Ausgangsmaterial enthält. Der Vorlauf erstarrt alsbald krystallinisch und wird aus Benzol umgelöst. Es bereitet keine Schwierigkeit, auf diese Weise aus 100 g o-Vanillin 45 g vollkommen reinen Brenzcatechinaldehyd herzustellen.

Die früheren Angaben über diesen Körper seien durch die folgenden ergänzt:

Unter 16 mm Druck wurde der Siedepunkt des Dioxybenzaldehyds zu 119–120° (Bad 140°) gefunden. — Das Bleisalz des Aldehyds fällt durch Bleiacetat als urangelber Niederschlag aus; sein Aluminiumsalz fällt ebenfalls urangelb, während das Kupfersalz ockerbraun, das Kobaltsalz aber rostbraun sich abscheiden, wenn man Natriumsalz-

lösungen des Aldehyds mit den Lösungen der betreffenden Sulfate umgesetzt. Nickelsulfat fällt jedoch im Gegensatze zu Kobalt nicht.

0,1325 g gaben 0,2946 CO₂ und 0,0512 H₂O.

| | Ber. für C ₇ H ₆ O ₃ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 60,87 | 60,64 |
| H | 4,34 | 4,29 |

o-Protocatechualdehyd ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Aceton, auch Alkoholen, weniger leicht in kaltem Benzol, leicht dagegen in heißem. Er nimmt bei der Krystallisation aus diesem Lösungsmittel anscheinend Krystallbenzol auf, das aber so leicht unter Trübung der Krystalle entweicht, daß es nicht bestimmt werden konnte. Man kann den Aldehyd auch sehr schön aus Ligroin krystallisieren. (Eine derartige Lösung ist übrigens kaum gefärbt.)

Auffallend ist sein niedriger Siedepunkt, 235° (N.-Th.) unter 754 mm Druck, der noch um 10° unter dem des Brenzcatechins bleibt (245°, Gräbe) und um 30° unter dem des o-Vanillins (265°, Nölting).

Der Aldehyd kuppelt mit sodaalkalischer Diazobenzolsulfosäure.

α) Aldehydderivate des o-Protocatechualdehyds.

Das Anil, (HO)₂C₆H₃.CH=NC₆H₅. 1,38 g Aldehyd in 10 ccm heißem Alkohol ließen auf Zusatz von 0,93 g Anilin 1,8 g Anil beim Stehen in scharlachroten Nadelchen fallen. Der Körper schmilzt, mehrere Male aus Alkohol krystallisiert, bei 135°. Die Krystalle zeigen bläulichen Reflex, lösen sich in Alkalien gelborange und geben beim Übergießen mit konz. Salzsäure ein kanariengelbes Chlorhydrat.

0,1436 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N | Gef. |
|---|---|------|
| N | 6,57 | 6,78 |

β-Naphthylaminverbindung, (HO)₂C₆H₃CH=N.C₁₀H₇. Analog der vorigen dargestellt und aus heißem Alkohol gereinigt. Blaurote, feine Nadeln. Schmelzp. 164°.

0,1923 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 20,5° und 742,5 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{13}O_2N$

Gef.

N

5,32

5,31

Benzidinverbindung, $[-C_6H_4N:CH.C_6H_3(OH)_2]_2$. Sie bildet ein stumpfcarminfarbiges Pulver, so gut wie unlöslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Es wurde kein zum Umlösen geeignetes Mittel gefunden. Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt. Er wurde vor der Analyse mit Alkohol gut ausgekocht.

0,1550 g gaben 9,7 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{26}H_{20}O_4N_2$

Gef.

N

6,60

6,9

Phenylhydrazon, $(HO)_2C_6H_3CH=N.NH.C_6H_5$.

Erhalten durch Kombination äquimolekularer Mengen von Aldehyd und Phenylhydrazin in der 5 fachen Menge Alkohol.

Die Substanz krystallisiert aus 50prozentigem Alkohol in kaum gelblich gefärbten Nadelchen, die bei 167° (nicht 176°, wie früher angegeben war) schmelzen.

0,1790 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N_2$

Gef.

N

12,28

12,12

Semicarbazon, $(HO)_2C_6H_3CH=N-NHCONH_2$.

Aus Semicarbazidacetat und Aldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung. Schwerlösliche, weiße Blättchen vom Schmelzp. 226° (korr.) unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0,0932 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_8H_9O_3N_3$

Gef.

N

21,54

21,82

Der o-Protocatechualdehyd gibt eine in **weißen** Blättchen krystallisierende *Bisulfitverbindung*, er kondensiert sich mit Malonsäure in Gegenwart von reinem Eisessig auf dem Wasserbade zu einem blaßgelbe, feine Nadeln bildenden Körper (aus Wasser krystallisiert). Dieser schmilzt um 300°. Ob in ihm die zu erwartende o-Kaffeesäure vorliegt, haben wir nicht bisher festgestellt,

doch zeigt die Verbindung mit der gewöhnlichen Kaffeesäure große Ähnlichkeit.

Ebenso findet mit Indandion leicht Kondensation statt.

Das Verhalten des Aldehyds gegen fuchsinschweflige Säure, bei der Acetal- und der Mercaptalbildung und zu der Doebnerschen Reaktion ist in der vorigen Abhandlung geschildert worden.

β) Phenolderivate des o-Protocatechualdehyds.

Bariumsalz. Läßt man eine alkoholische Lösung von Dioxyaldehyd in eine konzentrierte Barytlösung eintreten, so bildet sich im ersten Moment eine ziegelrote Fällung. Diese wandelt sich aber so rasch in eine orangegelbe um, daß es nicht möglich ist, das rote Produkt zu fassen. Das orangefarbige Salz ist dagegen stabil. Es wurde abgesaugt, mit halbgesättigter Barytlösung und dann sukzessive mit 30-, 60 prozentigem, dann absolutem Alkohol und endlich mit Äther gewaschen. Das Salz wurde in lufttrocknem Zustande analysiert und gab bei 105° die 2 Mol. entsprechende Menge Krystallwasser ab; der getrocknete Rest besitzt die Zusammensetzung $C_7H_8O_5Ba$.

0,3417 g Salz verloren bei 105° 0,0352 g.

| Ber. für $C_7H_8O_5Ba + 2H_2O$ | | Gef. |
|--------------------------------|-------|-------|
| H_2O | 10,43 | 10,30 |

0,1900 g entwässertes Salz lieferten 0,143 $BaSO_4$.

| Ber. für $C_7H_8O_5Ba$ | | Gef. |
|------------------------|-------|-------|
| Ba | 44,33 | 44,39 |

Das sich aus $C_7H_8O_5Ba$ und $2H_2O$ zusammensetzende entwässerte Salz $C_7H_8O_5Ba$ kann nun noch zwei weitere Moleküle Wasser abgeben, doch ist dazu — ähnlich, wie bei dem Bariumsalz des gewöhnlichen Protocatechualdehyds — ein mehrstündiges Erhitzen auf 170–180° erforderlich. Dieses Verhalten des Salzes läßt daran zweifeln, ob es sich bei dem schwer entweichenden Wasserpaare der Bariumsalze um Krystallwasser im gewöhnlichen Sinne dreht. Es ist nicht ausgeschlossen,

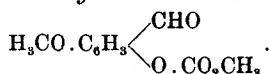
daß die Bariumsalze durch einfache Addition von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ an die Dioxyaldehyde entstehen.

0,3207 g bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Salz verloren, bei 180° bis zur Konstanz erhitzt, 0,0387 g.

| | |
|---|-------|
| Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ | Gef. |
| H_2O 11,65 | 12,07 |

Äther des o-Protocatechualdehyds.

Kohlensäuremethylester des 3-Methyläthers,



10 g o-Vanillin, in 30 g Holzgeist gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3,7 g KOH versetzt, lieferten 10 g gelbes Kaliumsalz. Das scharf abgesaugte und mit Äther gewaschene Salz wurde sofort mit der vierfachen Menge Benzol angeschlämmt und mit 6,4 g Chlorkohlensäuremethylester versetzt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das vom KCl befreite Filtrat eingeeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging bis gegen 150° unverändertes o-Vanillin über, dann destillierte die Hauptmenge zwischen 170 und 176° als eine fast farblose Flüssigkeit, die beim Anreiben mit Petroläther erstarrte. Der Körper krystallisiert aus heißem Ligroin-Benzol (9:1) in farblosen, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 60° .

0,2590 g gaben 0,5416 CO_2 und 0,1093 H_2O .

| | |
|--|-------|
| Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ | Gef. |
| C 57,14 | 57,03 |
| H 4,76 | 4,76 |

Der 2,3-Dimethyläther ist von uns gleichzeitig mit Herrn F. A. M. Nölting¹⁾ dargestellt worden durch Umsetzung des Na-Salzes vom o-Vanillin in benzolischer Aufschlammung mit reinem Dimethylsulfat. Er wurde durch Dampfdestillation und Entfernen des unangegriffenen Aldehyds durch Natronlauge gereinigt. Der Dimethyl-

¹⁾ a. a. O.

äther bildet, aus Ligroin umgelöst, farblose Krystalle, die bei 54° schmelzen (Nölting: 52—53°). Sein Siedepunkt liegt unter 745 mm Druck bei 256° (F.i.D.), unter 12 mm Druck bei 137° (F.i.D.).

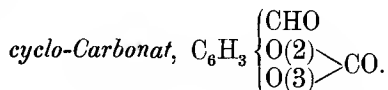
0,2380 g gaben 0,5656 CO₂ und 0,1265 H₂O.

| | Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₃ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 65,06 | 64,81 |
| H | 6,02 | 5,91 |

Der Aldehyd rötet fuchsinschweflige Säure. Das Verhalten des Aldehyds gegen Magnesiummethyljodid findet sich im ersten Teile der Arbeit beschrieben.

Säurederivate des o-Protocatechualdehyds.

Von dieser Verbindungsgruppe wurden ausschließlich Kohlensäureester dargestellt und untersucht. Die Acyl-derivate sind durch Farblosigkeit ausgezeichnet, auch wenn noch eine Phenolgruppe frei ist in o-Stellung, doch bilden sie dann gelbe Alkalisalze gleich dem Salicylaldehyd.



Es wurde, wie früher erwähnt¹⁾, durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Phosgen gewonnen. Man braucht jedoch das Salz nicht aus reinem Dioxyaldehyd zu bereiten, sondern kann von der Eisessiglösung ausgehen, die nach der Entmethylierung des o-Vanillins mit Bromwasserstoffsäure (s. o.) den *rohen* Dioxyaldehyd enthält, indem man den Eisessig größtenteils im Vakuum entfernt und den mit Wasser aufgenommenen zurückbleibenden schwarzen Sirup in eine im Überschuß befindliche gesättigte Barytlösung einlaufen läßt. Das ausfallende schmutzigorangelgelbe Salz wird mit wenig Wasser gewaschen, dann mit etwas Wasser aufgeschlämmt und mit einer 20 prozentigen Lösung von Phosgen in Toluol unter Kühlung des Gefäßes durch Eiswasser mit der Turbine

¹⁾ a. a. O.

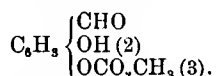
gut durchgerührt. Der Kohlensäureester und freier Dioxyaldehyd gehen dabei ins Toluol, während geringe Mengen schwarzer Massen ausfallen, die entfernt werden. Man trocknet die bräunlich gefärbte Toluollösung mit Chlorcalcium und unterwirft nach Beseitigung des Lösungsmittels den braunen Rückstand der Destillation unter vermindertem Drucke. Zuerst geht unter 16 mm Druck bis etwa 145° Siedetemperatur mit grünlichgelbem Dampfe ein Gemisch freien Dioxyaldehyds und wenig bei der Entmethylierung unangegriffenen o-Vanillins über. Dann wird der Dampf der destillierenden Flüssigkeit ziemlich plötzlich farblos und nun destilliert das *cyclo*-Carbonat so lange, bis die Badtemperatur 200° überstiegen hat. Im Kolben bleiben etwa 10—20 Proz. vom Gewicht des Rohöles schwarze Harze zurück, während die Menge des Carbonats etwa 25 g auf 100 g verarbeiteten o-Vanillins beträgt.

Der cyclische Kohlensäureester bildet farblose Nadeln, die bei 105° schmelzen, also nur 3° unterhalb der Schmelztemperatur des freien Oxyaldehyds. Er siedet aber bedeutend höher als dieser, nämlich bei 164° unter 16 mm Druck (Badt. 170—174°) und dabei sublimiert er in langen Spießen ähnlich wie Phthalsäureanhydrid.

Die Verbindung ist nicht leicht löslich in kaltem Benzol, Ligroin, Petroläther, Äther, Methylalkohol und Wasser, leichter dagegen in Toluol, Essigester und Chloroform, sowie in heißem Benzol, Methylalkohol und auch in heißem Ligroin. Beim Kochen mit Wasser geht sie mit grünlicher Farbe unter Kohlensäureentwicklung in Lösung. Der Ester gibt gleich anderen *cyclo*-Carbonaten der Brenzcatechinreihe mit Eisenchlorid in Alkohol eine braungelbe Färbung.

0,1719 g gaben 0,3685 CO₂, und 0,0391 H₂O.

| | Ber. für C ₈ H ₄ O ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 58,53 | 58,46 |
| H | 2,43 | 2,54 |
| | | 21 * |

o-Protocatechualdehyd-*m*-kohlen säuremethylester,

Der Körper bildet sich als einziges Produkt, wenn man z. B. 15 g des vorbeschriebenen Esters mit 30 g reinen Methylalkohols während drei Stunden unter Rückfluß kocht, und krystallisiert beim Erkalten sofort in großen Blättern aus (15 g). Die Verbindung ist schwerlöslich in Äther und Wasser, leichter in Benzol und Aceton. Sie wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 115°. Die Substanz färbt sich mit Eisenchlorid gleich dem Salicylaldehyd tiefviolettrot in alkoholischer Lösung, löst sich in Soda mit kräftiggelber Farbe und fällt, wenn man mit dem Ansäuern nicht zu lange wartet, unverändert wieder aus. Sie gibt in sodaalkalischer Lösung mit Salzlösungen der Diazobenzolsulfosäure eine Orangefärbung, die beim Ansäuern in citronengelb umschlägt und durch Aufkochen nicht verschwindet, was auf eine stattgehabte Kuppelung mit der Diazoverbindung hinweist.

0,2663 g gaben 0,5388 CO₂ und 0,0963 H₂O.

| | Ber. für C ₉ H ₆ O ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 55,10 | 55,17 |
| H | 4,08 | 4,14 |

Der nämliche Ester bildet sich, wie bereits mitgeteilt worden ist¹⁾, auch bei der Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf das gelbe Mononatriumsalz des *o*-Protocatechualdehyds in benzolischer Verdünnung, und zwar, wie durch genaue Aufarbeitung mit größeren Mengen festgestellt wurde, in einer Ausbeute von etwa 65 Proz. der Theorie. Daneben finden sich gewisse Mengen des Dioxyaldehyds und eine geringe Menge eines leichtlöslichen Körpers vor, den wir für den isomeren *o*-Kohlensäuremethylester halten. Wir haben aber diesen Körper nicht frei von Dioxyaldehyd erhalten können.

¹⁾ a. a. O.

(Die frühere Angabe, daß der isomere Ester sich nebenher tatsächlich bilde, ist daher als noch nicht sicher zu betrachten.)

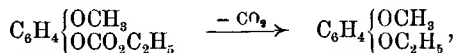
Daß sich der *m*-Ester bei dieser Umsetzung in so großer Menge bildet, ist auf alle Fälle merkwürdig. Denn, wie wir oben begründet haben, ist es auf Grund seiner Eigenschaften als absolut sicher zu betrachten, daß der vorliegende Körper wirklich der *m*-Ester ist. Andererseits darf man aber auch als sehr wahrscheinlich annehmen, daß in der Mononatriumverbindung des *o*-Protocatechualdehyds, da sie in einem dissoziierenden Lösungsmittel (Methylalkohol) dargestellt worden war, durch Zusatz der berechneten Menge Natriummethylalkoholat, im wesentlichen das *o*-Na-Salz vorliegt. Es hätte also eigentlich der *o*-Kohlensäureester entstehen sollen. Als Grund für den anderweitigen Verlauf läßt sich vielleicht „sterische Behinderung“ annehmen.

Diese Begründung würde jedenfalls in bester Übereinstimmung mit der durch eine Reihe von anderen Versuchen sicher festgestellten Tatsache stehen, daß es unmöglich ist, das durch Aufspaltung des *cyclo*-Carbonates mit Methylalkohol in Freiheit gelangende Phenolhydroxyl des *m*-Kohlensäuremethylesters zu *methylieren*, was, wie wir sehen werden, bei der entsprechenden *p*-Verbindung ohne jede Schwierigkeit gelingt.

Man kann diese Methylierungen wegen der leicht stattfindenden Verseifung nur in Gegenwart von Alkalibicarbonat vornehmen. Die Anwendung der Bicarbonate an Stelle von basischen Carbonaten oder freiem Alkali bedingt indessen nach unseren Erfahrungen keineswegs eine Schwächung der Einwirkung, wenn es sich um eine Methylierung mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Wasser handelt. Wir möchten im Gegenteil die Anwendung der Bicarbonate, speziell gesättigter Lösungen von *Kalium*bicarbonat, für die Methylierung sauerstoffempfindlicher Phenolverbindungen in Gegenwart von Wasser bestens empfehlen.

Trotzdem konnte, selbst wenn die Methylierung tagelang fortgesetzt wurde, nicht die geringste Spur eines Methylierungsproduktes aufgefunden werden, während z. B. von dem erwähnten entsprechenden m-Kohlensäuremethylester des p-Protocatechualdehyds schon nach drei Stunden nichts Unmethyliertes mehr vorhanden war. Wir müssen nun aber davon abstehen, die verschiedenen von uns angestellten und negativ verlaufenen Methylierungsversuche (etwa zwölf an der Zahl) hier einzeln aufzuführen, sondern bemerken nur, daß der Prozeß meistens so ausgeführt wurde, daß ätherisch-benzolische Lösungen des Esters mit gesättigten Natrium- oder Kaliumbicarbonatlösungen lebhaft geschüttelt wurden unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen Dimethylsulfat, — welch letzteres wir bei unseren zahlreichen Methylierungen von Phenolverbindungen als ein geradezu souveränes Mittel schätzen gelernt haben. Methylierungsversuche mit Diazomethan oder Jodmethyl waren auf Grund unserer übrigen Erfahrungen nach diesen Ergebnissen auf alle Fälle aussichtslos und wurden deshalb nicht weiter ausgeführt.

Die im allgemeinen Teile erwähnten Versuche, in ähnlicher Weise, wie dies Einhorn¹⁾ beim Guajacol-kohlensäureäthylester ausgeführt hatte, durch Abspaltung von Kohlensäure den Esterrest durch den Alkylrest zu ersetzen:

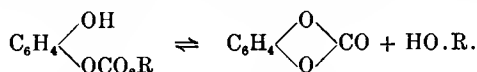


— ein Prozeß, der stattfindet, wenn man die Ester mindestens 24 Stunden lang auf hohe Temperatur erhitzt — versagen bei den Halbkohlensäureestern der Brenzcatechine mit freier Phenolgruppe deshalb, weil hier die Neigung vorherrscht, unter Abspaltung von Alkohol in die *cyclo*-Carbonate überzugehen, aus denen sie durch Anlagerung von Alkohol auch entstehen können.²⁾ Es

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3100 (1907).

besteht also ein von der Menge anwesenden Methylalkohols und jedenfalls auch von der Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand zwischen den Halbkohlensäurealkylestern und den cyclischen Carbonaten:



Demgemäß erhält man also auch aus dem m-Kohlensäuremethylester des o-Protocatechualdehyds beträchtliche Mengen des *cyclo*-Carbonates beim Erhitzen, während sich auf der anderen Seite so gut wie gar kein Kohlendioxyd entwickelt.

Daß dennoch der Salicylaldehydcharakter des Esters aus einer Anzahl anderer Erscheinungen hervorgeht, ist bereits entwickelt worden. So auch aus der Bildung eines Kupfersalzes und eines farbigen *Anils*.

Das *Kupfersalz* fällt schwerlöslich krystallinisch aus, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 0,2 g Ester in eine wäßrig-methylalkoholische Lösung von 0,5 g Kupferacetat einlaufen läßt. Die Lösung färbt sich im ersten Moment smaragdgrün, zugleich aber fällt dann auch das olivgelbe Blättchen bildende Salz. Dieses wurde mit 50 procentigem, dann absolutem Holzgeist und Äther gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei 105° zur Analyse getrocknet.

0,1578 g Salz gaben 0,0276 CuO.

| | | |
|----|--|-------|
| | Ber. für (C ₉ H ₇ O ₅) ₂ Cu | Gef. |
| Cu | 13,91 | 13,97 |

Das eigelbe *Anil*, HO.C₆H₃ $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$, in der

üblichen Weise durch Kombination äquimolekularer Mengen in Methylalkohol bereitet, behält seine Farbe beim Umlösen unverändert bei. Es zeigt die Eigentümlichkeit, beim Krystallisieren aus Methylalkohol stets zuerst kolloidal sich auszuschcheiden und muß jedesmal von neuem durch Reiben oder Animpfen in den krystallinen Zustand umgewandelt werden. Sein Schmelz-

punkt liegt bei 72°. Die Verbindung ist leichtlöslich in Aceton, Äther und Benzol, schwer in den Alkoholen.

0,1401 g gaben 6,3 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

| | Ber. für $C_{15}H_{13}O_4N$ | Gef. |
|---|-----------------------------|------|
| N | 5,16 | 5,21 |

3. p-Protocatechualdehyd nebst Derivaten.

Neutrales Bariumsalz.

Die Reindarstellung dieses in der Literatur noch nicht beschriebenen Salzes geschah in der gleichen Weise, wie dies bei dem Salz des o-Protocatechualdehyds angegeben worden ist. Das Salz bildet *eigelte*, schwerlösliche Schuppen.

Bei Temperaturen bis 120° büßte das Salz nur 1,16 Proz. seines Gewichts nach zweistündigem Erhitzen ein und hat dann die Zusammensetzung $C_7H_8O_5Ba$.

- I. 0,2059 g gaben 0,1558 $BaSO_4$.
 II. 0,2056 g „ 0,1553 $BaSO_4$.
 III. 0,1998 g „ 0,1529 $BaSO_4$.

| | Ber. für $C_7H_8O_5Ba$ | I | II | III |
|----|---------------------------|-------|-------|-------|
| Ba | 44,33 | 44,54 | 44,56 | 44,61 |

Erhitzt man das Salz 5 bis 10 Minuten auf 160°, so färbt es sich ziemlich plötzlich orange unter Abgabe von einem Molekül Wasser.

0,2016 g verloren 0,0118 g.

| | Ber. | Gef. |
|--------|------|------|
| H_2O | 5,81 | 6,05 |

In Berührung mit Wasser wird das Salz wieder gelb; es besteht also eine Beziehung zwischen Farbe und Wassergehalt des Salzes.

Setzt man das Erhitzen auf 160—170° mehrere Stunden fort, so tritt allmählich ein zweiter Punkt der Konstanz ein, der den Verlust eines zweiten Moleküls Wasser anzeigt.

0,2016 g verloren nach 3 Stunden 0,0228 g.

| | Ber. | Gef. |
|----------|-------|-------|
| $2 H_2O$ | 11,65 | 11,31 |

Das Salz verändert dabei nicht weiter seine Farbe nach Rot, sondern wird nur durch Zersetzung in der Hitze allmählich dunkel. Außer dem festgebundenen Molekülpaar Wasser ist also in der Verbindung kein weiteres leichter austreibbares mehr vorhanden, wie in dem Salz des entsprechenden Orthoaldehyds.

Saures Bariumsalz.

Das saure Salz ist fast farblos mit einem Stich nach Grüngelb. Es wurde gewonnen durch Versetzen einer Lösung von 2,8 g Protocatechualdehyd in 20 ccm Alkohol mit 20 ccm einer kaltgesättigten Barytlösung. Von einer kleinen Menge zuerst ausfallenden neutralen gelben Salzes wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel durch 20 ccm Aceton alsbald ein dicker Brei des sauren Salzes in Nadeln aus, das auf dem Filter mit einer Mischung gleicher Teile Wasser, Alkohol und Aceton gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde.

Es hat die Formel $(C_7H_5O_3)_2Ba + 3H_2O$.

- I. 0,1678 g gaben bei 105° 0,0196 Wasser ab.
 II. 0,1482 g „ 0,0833 BaSO₄ (wasserfreies Salz).

| | Ber. | Gef. |
|-------------------|-------|-------|
| 3H ₂ O | 11,63 | 11,68 |
| Ba | 33,23 | 32,99 |

Äther des Aldehyds.

Um den Einfluß der Ionisation bei der Methylierung des mit stark verschiedenartig ionisierten Phenolgruppen versehenen Protocatechualdehyds kennen zu lernen, haben wir zwei Versuche angestellt, die leider infolge von Zersetzungserscheinungen nicht so klar verlaufen sind, wie wir es gewünscht hätten.

Bei dem ersten wurde die Ionisation möglichst ausgeschaltet durch Arbeiten in einem indifferenten Lösungsmittel, bei dem zweiten wurde sie möglichst herbeigeführt durch Operieren in Alkohol; zugleich wurde durch Anwendung von nur 10 Proz. mehr, als der für ein Hydroxyl berechneten Menge Metall bei 2. ein Zurückdrängen

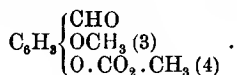
der Hydrolyse durch überschüssige Metallionen möglichst vermieden.

1. 15 g bei 105° getrocknetes und staubfein gepulvertes neutrales Ba-Salz (das bei 160° entwässerte Salz reagiert nur äußerst träge) wurden mit 50 g wasserfreiem Benzol angerührt, mit etwas mehr, als einem Mol. schwefelsäurefreiem Dimethylsulfat versetzt und 18 Stunden im Wasserbade unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Die Flüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit dunkel gefärbt und neben Krystallen schwarze Massen abgeschieden, die entfernt und wiederholt mit Benzol ausgekocht wurden. Die vereinigten Benzollösungen wurden im Vakuum eingengt, und der dabei sich abscheidende Krystallbrei fünfmal mit je 15 ccm Hexan ausgekocht. Der Auszug gab beim Schütteln mit Natronlauge an diese Vanillin ab, das, in bekannter Weise gereinigt, den richtigen Schmelzpunkt von 81° aufwies. Ausbeute 2 g. Die Hexanlösung hinterließ beim Abdampfen 1 g Veratrumaldehyd vom Schmelzp. 43°, und der mit Hexan extrahierte Rückstand ergab nach dem Entfärben mit Tierkohle und Umlösen aus Wasser 2 g Isovanillin vom Schmelzp. 116°. Es war also neben verhältnismäßig viel Zersetzungsprodukten — die Gesamtmenge der Methylierungsprodukte berechnet sich auf nur 55 Proz. vom verarbeiteten Bariumsalz — gleich viel p- und m-Vanillin entstanden.

2. 25 g Protocatechualdehyd und 12,1 g KOH (ber. 11,1 g 90 Proz. Kalihydrat) wurden in 145 g Alkohol gelöst und nach Zusatz von 30 g Jodmethyl 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Bei der Aufarbeitung, deren Einzelheiten nicht noch einmal wiederholt zu werden brauchen, ergaben sich: 9 g m-Vanillin neben 1 g p-Vanillin (und unveränderter Protocatechualdehyd). (Auf den absoluten Grad der Umsetzung bei der Reaktion kommt es hier nicht an, sondern nur auf das von dem Ionisationsgrad wesentlich abhängige *relative* Mengenverhältnis der gebildeten Produkte). Analoge Erscheinungen wie bei

der Methylierung des Protocatechualdehyds traten, wie im allgemeinen Teile ausgeführt worden ist, bei der Darstellung der Kohlensäuremethylester der beiden Vanilline zutage.

p-Vanillinkohlensäuremethylester,



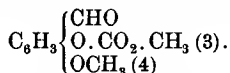
3 g Vanillin und 1,2 g KOH, in möglichst wenig Wasser gelöst, wurden in 15 g Holzgeist kombiniert mit 2,08 g Chlorkohlensäuremethylester.

Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Alkohol bis auf ein Drittel abdestilliert und der neue Ester durch Wasserzusatz zur Abscheidung gebracht. Beim Umlösen aus 50 prozentigem Methylalkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmelzp. 91,5°. Ausbeute an analysenreinem Produkt 2,7 g, entsprechend 66 Proz. der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Toluol, Benzol. Essigester, schwer in Wasser und Ligroin.

0,3300 g gaben 0,6917 CO₂ und 0,1516 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₅ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 57,14 | 57,16 |
| H | 4,76 | 5,10 |

m-Vanillinkohlensäuremethylester,



Ein in der gleichen Weise, wie der vorhergehende, ausgeführter Versuch mit Iovanillin versagte vollkommen, indem das Ausgangsmaterial bei der Aufarbeitung fast vollständig wieder zum Vorschein kam.

Der Körper bildet sich aber glatt, wenn 3,4 g Natriumisovanillin (erhältlich durch Versetzen einer Lösung von 3 g Iovanillin in 250 ccm Äther mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol in Form eines grünlichen pulverigen Niederschlags) in

150 ccm Benzol aufgeschlämmt und mit 2 g Chlorkohlensäuremethylester übergossen werden. Nach zweistündigem Kochen wurde die Lösung mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingeeengt, worauf sich der neue Ester ausschied. Der Körper ist nicht löslich in kaltem Alkali. Er wurde aus der hundertfachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Große, seideglänzende Spieße, deren Schmelzpunkt bei 121° liegt. Der Körper ist leicht löslich in Essigester und Chloroform, weniger leicht in kaltem Äther, Alkohol, Benzol.

0,2160 g gaben 0,4503 CO₂ und 0,0845 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₅ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 57,14 | 56,86 |
| H | 4,76 | 4,39 |

Ester des p-Protocatechualdehyds.

Die Darstellung des *cyclo-Carbonates* aus „Dichlorpiperonal“ ist früher schon eingehend beschrieben worden.

Von Aldehydderivaten dieses Esters sind die folgenden nachzutragen.

Phenylhydrazon, CO₃:C₆H₃.CH:N.NH.C₆H₅. Aus 1 g Carbonat und 0,65 g (1 Mol.) Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur. Die sich abscheidenden, lichtgelben Kryställchen werden aus wenig Eisessig, worin sie heiß sehr leicht löslich sind, umkrystallisiert. Schmelzp. 177°.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, sie entwickelt beim Erwärmen mit Wasser Kohlensäure.

0,1744 g gaben 0,4236 CO₂ und 0,0638 H₂O.

0,2377 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 66,14 | 66,24 |
| H | 3,94 | 4,09 |
| N | 11,02 | 11,18 |

Carbophenylhydrazidhydrazon, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHCO.O} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH:}$
N.NH.C₆H₅. Aus 1 g Carbonat und 1,31 g (2 Mol.) Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig. Unter Erwärmung schieden

sich weiße Blättchen aus, 2,9 g, die aus viel Eisessig (36 ccm) wegen ihrer geringen Löslichkeit umkrystallisiert werden mußten. Die Verbindung schmilzt bei 186°.

0,1131 g gaben 0,2752 CO₂ und 0,0524 H₂O.

0,1780 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 19° u. 748,5 mm Druck.

| | Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₈ N ₄ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 66,29 | 66,36 |
| H | 4,97 | 5,15 |
| N | 15,46 | 15,63 |

Semicarbazon, CO₃C₆H₃CH:N.NHCONH₂. Aus äquimolekularen Mengen Semicarbazid und Carbonat in Eisessig. In den meisten üblichen Lösungsmitteln schwerlösliche, weiße Blättchen. Schmelzp. 220° unter starker Zersetzung.

Methylmercaptopal, CO₃C₆H₃CH:(SCH₃)₂.

15 g Carbonat wurden mit 30 g Methylmercaptopal übergossen und unter starker Kühlung durch Einleiten gasförmiger Salzsäure kondensiert, wobei der anfangs ungelöste Ester sich löste. Nach Entfernung des unangegriffenen Mercaptans wurde der dickflüssige Rückstand im Vakuum unter 15 mm Druck bei 223° (Bad 235°) destilliert. Nach längerem Aufbewahren erstarrte das Öl, und der Körper konnte jetzt aus gleichen Teilen Benzol und Ligroin krystallisiert und so von einer geringen färbenden Beimengung, die sich bei der Destillation gebildet hatte, befreit werden. Man erhält große monokline (Kraus) Krystalle von tafelförmigem Habitus. Die Verbindung ist in Benzol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Äther leicht löslich, weniger in Ligroin, auch Alkohol. Sie schmilzt bei 56,5°. Ausbeute quantitativ.

0,1275 g gaben 0,2311 CO₂ und 0,0490 H₂O.

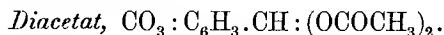
0,2844 g „ 0,5512 BaSO₄.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₃ S ₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 49,58 | 49,43 |
| H | 4,13 | 4,30 |
| S | 26,45 | 26,58 |

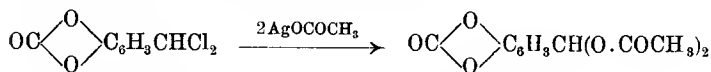
Daß die Verbindung ein echtes Mercaptal ist, geht daraus hervor, daß sie bei der *Verseifung* (siehe den ersten Teil) unter Abspaltung von Kohlensäure das *Mercaptal* des *Protocatechualdehyds* bildet. —

Daß das Carbonat des Protocatechualdehyds mit *reaktionsfähigen Methylengruppen* in der gleichen Weise wie Benzaldehyd in Kondensation tritt, ist früher¹⁾ an der Malonsäure gezeigt worden.

Auch mit *Aceton* in Gegenwart von *Salzsäure* kondensiert es sich leicht (in Eisessiglösung). Obwohl die entstehenden Produkte bisher nicht näher untersucht worden sind, erwähnen wir dies doch, weil die Kondensationsprodukte in ausnehmend schöner Weise die Erscheinung der „Halochromie“ zeigen, was sich wohl damit erklärt, daß hier Dibenzalacetonabkömmlinge, nach Analogieen zu schließen, vorliegen. So bildet das zuerst herauskommende Produkt tief stahlblaue Krystalle. Auf dem Tonteller nehmen diese die Farbe des roten Phosphors an, beim Waschen mit Aceton werden sie chromgrün und beim Erwärmen für sich hellgelb. In Eisessig-Chlorwasserstoff lösen sich die gelben Krystalle mit intensiv fuchsinroter Farbe, usw.



Erwärmt man eine Lösung von 2 g Carbonat in 10 g Essigsäureanhydrid auf 60° und gibt einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, so steigt die Temperatur sofort auf 100° und die Reaktion ist innerhalb weniger Minuten beendet. Beim Gießen auf Eis erstarrt das Öl sehr bald und dann kann die Verbindung aus Ligroin umgelöst werden. Sie zeigt den gleichen Schmelzpunkt (85°), wie das von Pauly und Alexander²⁾ aus Silberacetat mit „Dichlorpiperonal“



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3493 (1907).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2352 (1909).

erhaltene Produkt, den sie auch in der Mischprobe mit diesem nicht verändert.

p-Protocatechualdehyd-m-kohlensäuremethylester.

Der Körper entsteht als einziges Produkt und glatt beim dreistündigen Kochen des cyclischen Carbonats mit der dreifachen Menge Methylalkohol. Das beim Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrt allmählich, wenn es mit Wasser einige Zeit in Berührung bleibt. Der Körper entsteht auch aus Dichlorpiperonal in Gegenwart von Methylalkohol und Natriumacetat.¹⁾ Er schmilzt in reinstem Zustande bei 96° (früher war 93° angegeben worden). Mit Ferrichlorid gibt die Substanz violette Färbung. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, schwerer in Wasser, Toluol, Ligroin. In 100 ccm Wasser von 15° lösen sich etwa 0,8 g.

0,2762 g gaben 0,5592 CO₂ und 0,1073 H₂O.

| | Ber. für C ₉ H ₈ O ₅ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 55,10 | 55,21 |
| H | 4,08 | 4,35 |

Zur *Methylierung des Esters*, die, wie wir sahen, zu dem oben beschriebenen *Isovanillinkohlensäuremethylester* führt, wurden 15 g in ätherischer Lösung mit 10 g Dimethylsulfat, 20 ccm Wasser und 15 g Natriumbicarbonat auf einem Schüttelwerk gut miteinander vermischt. Nach fünfstündiger Einwirkung wurde der Äther abgehoben, getrocknet und eingedampft. Der hinterbleibende Sirup wurde bald beim Reiben fest und man erhielt dann beim Umlösen aus 50 prozentigem Methylalkohol den Ester in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 121°. Die Mischprobe ergab völlige Identität mit dem genannten Produkt aus Isovanillin.

0,2063 g gaben 0,4298 CO₂ und 0,0940 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₅ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 57,14 | 56,82 |
| H | 4,76 | 5,10 |

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2352 (1909).

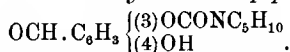
Endlich erwies sich auch der durch Holzgeist aus dem *cyclo*-Carbonat entstehende m-Ester als vollkommen — namentlich in seinen Löslichkeitsverhältnissen — *verschieden* von dem von Gilliard, Monnet und Cartier¹⁾ beschriebenen Protocatechualdehyd-p-kohlensäuremethylester vom Schmelzpunkt 99°, den wir zum Vergleich noch besonders dargestellt haben.

Durch Destillation im Vakuum geht der m-Ester zu 80 Proz. in das *cyclo*-Carbonat des Protocatechualdehyds, Schmelzp. 123°, zurück. Analyse des so erhaltenen cyclischen Esters:

0,2540 g gaben 0,5468 CO₂ und 0,0578 H₂O.

| | Ber. für C ₈ H ₄ O ₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 58,53 | 58,71 |
| H | 2,43 | 2,54 |

Protocatechualdehyd-m-carbopiperidid,



2 g Carbonat reagieren mit 2,06 g (2 Mol.) Piperidin beim Übergießen unter starker Erwärmung. Der dabei entstehende zähflüssige, gelbe Sirup wurde mit 7 ccm 50 prozentigem Alkohol aufgenommen und die Lösung angesäuert, was die Abscheidung eines Öles bewirkt. Dieses erstarrt beim Anreiben. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 123°. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, weniger in Wasser und Toluol. In rauchender Salzsäure ist sie leicht löslich und entwickelt dann in der Wärme Kohlendioxyd.

0,3095 g gaben 0,7108 CO₂ und 0,1665 H₂O.

0,1162 g „ 5,7 ccm Stickgas bei 17° und 737,5 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₃ H ₁₅ O ₅ N | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 62,65 | 62,71 |
| H | 6,02 | 6,02 |
| N | 5,62 | 5,59 |

Die Bildung eines *Hydrazons* beweist, daß im Gegensatz z. B. zu Salicylaldehyd (s. u.) Piperidin nur mit der

¹⁾ D. R. P. 93178.

Kohlensäure- und nicht mit der Aldehydgruppe reagiert hat, obwohl die nötige Menge Base bei der Umsetzung zugegen war.

Die Hydrazonbildung geschah durch Vereinigung gleichmolekularer Mengen *Carbopiperidid* und *Phenylhydrazin* in Eisessig. Das ziemlich schwerlösliche Phenylhydrazon krystallisierte aus Eisessig in Blättchen, die bei 159° schmolzen.

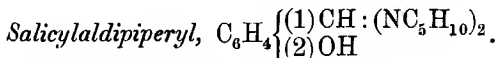
0,1720 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

| | Ber. für $C_{19}H_{11}O_3N_3$ | Gef. |
|---|-------------------------------|-------|
| N | 12,68 | 12,91 |

Die Art der Aufspaltung des *cyclo*-Carbonats durch Piperidin wird bewiesen durch den Umstand, daß das Piperidid bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in Anwesenheit von Bicarbonat einen Sirup gibt, der bei der Hydrolyse mittelst 10 prozentiger Schwefelsäure Isovanillin vom Schmelzp. 116° entstehen läßt, das sicher als solches identifiziert werden konnte.

4. Verbindungen anderer Phenolaldehyde.

Dieser Abschnitt enthält noch einige zur Ergänzung oder zum Vergleich dargestellte Substanzen.



Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Piperidin tritt Erwärmung und Orangefärbung auf. Man vollendet die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach Zusatz des gleichen Volumens Aceton fallen farblose Krystalle aus, die sich an der Luft sehr leicht röten. Sie wurden aus Aceton umgelöst und werden, wenn sie sich rötlich färben, durch Waschen mit Äther vollständig farblos. Große, farblose Tafeln, die bei 87—88° schmelzen. Die Substanz ist gleich dem Benzaldipiperyl von Laun¹⁾ sehr zersetzlich und entspricht demselben vollkommen in ihren Eigenschaften, indem sie sich beim Kochen mit Wasser zer-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 679 (1883).

setzt, mit Alkali Piperidin entwickelt, mit Säure Salicylaldehyd. Sie riecht nach Piperidin und Salicylaldehyd.

0,1415 g gaben 17,0 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

| | | |
|---|-----------------------------|-------|
| | Ber. für $C_{17}H_{26}ON_2$ | Gef. |
| N | 10,22 | 10,04 |

Gentisinaldehydsemicarbazon, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (1) CH : NNHCONH_2 \\ (2) OH \\ (5) OH \end{array} \right.$.

Dieses farblose Derivat des noch weniger durch Derivate charakterisierten gelbfarbigen Gentisinaldehyds wurde aus äquimolekularen Mengen Aldehyd und Semicarbazidchlorhydrat in wäßriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat gewonnen. Die schwerlösliche Verbindung fällt sofort rein aus. Feine Krystalle, die bei 249° schmelzen.

0,1072 g gaben 19,3 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.

| | | |
|---|-------------------------|-------|
| | Ber. für $C_8H_9O_3N_3$ | Gef. |
| N | 21,54 | 21,82 |

Methylierung von Salicylaldehyd mit Jodmethyl in Gegenwart von reinem Silberoxyd.

Nach Hantzsch und Gorke¹⁾ entstehen bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze der Nitrophenole unter besonderen Kautelen neben sehr großen Mengen der normalen Nitrophenoläther Spuren der von ihnen als *aci*-Nitrophenoläther bezeichneten unbeständigen roten Verbindungen, die allerdings in keinem Falle in wirklich reiner Form zu fassen waren.

Es war deshalb von Interesse zu sehen, ob auch bei den Phenolaldehyden Anzeichen für die Entstehung derartiger *aci*-Äther vorhanden seien. Wenn man auf Salicylaldehyd (auch bei der Orthoverbindung des Nitrophenols sind die erhaltenen Verbindungen weniger unbeständig) Jodmethyl in Gegenwart reinsten alkalifreien Silberoxyds, wie es von Willstätter für die Darstellung des o-Chinons benutzt worden ist, bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1073 (1906).

peratur einwirken läßt in rein methylalkoholischer Lösung (eigentlich soll nach den Genannten in Abwesenheit von Wasser und Alkohol gearbeitet werden), so zeigt die Lösung nachher eine auffallende *orange-gelbe Färbung*, die nicht von Jod herrührt. Eine Isolierung des färbenden Stoffes ist uns nun allerdings nicht gelungen, was jedenfalls zurückzuführen ist auf die Art der Aufarbeitung. Denn als nach dem Abdestillieren des Methylalkohols der Rückstand mit Äther aufgenommen wurde und zwecks sicherer Entfernung von Salicylaldehyd mit verdünnter wäßriger Natronlauge durchgeschüttelt wurde, enthielt der Äther nur noch den gewöhnlichen Salicylaldehydmethyläther, der bei 244° kochte und in einer Ausbeute von etwa 15 Proz. entstanden war.

Schlußwort.

Am Ende unserer Darlegungen angelangt, möchten wir noch einmal kurz unsere Auffassung hinsichtlich der Phenolaldehyde zusammenfassen.

Die Existenzmöglichkeit und Bildungsmöglichkeit „chinoider“ Formen bei Derivaten der Phenolaldehyde erkennen wir ohne weiteres an, betonen aber, daß diese nur unter ganz besonderen Bedingungen auftreten und existenzfähig sind. Im übrigen behalten die Phenolaldehyde ihren Phenol- und Aldehydcharakter so weit wie möglich unverändert bei ungeachtet des Umstandes, daß die Reaktionsfähigkeit ihrer Aldehydgruppe innerhalb weiter Grenzen variieren kann.

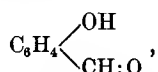
Entsprechend ihrem Bestreben, bei Säurereaktionen an dem Phenol- und nicht an dem Aldehydsauerstoff zu reagieren, ist auch die Ansicht, als sei mit dem Auftreten sichtbarer Absorption chinoide Umlagerung vorhanden, nicht aufrecht zu erhalten, sondern mit der Salzbildung tritt lediglich eine Verstärkung eines durch die Verteilungsweise der Valenzkräfte präformierten Zustandes hervor.

Wir möchten an dieser Stelle nochmals auf die elektroatomistischen Formeln am Ende des ersten Teiles

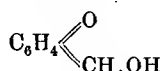
dieser Untersuchungen zurückweisen, die uns die verschiedenen Auffassungen in befriedigender Weise zu vermitteln scheinen. Das Entstehen farbiger Verbindungen ist verknüpft mit einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit (Salicylaldehyd) und bedingt durch den Umstand, daß an einer Stelle des Moleküls nicht nur die reaktionsreichen Sauerstoffe dichter nebeneinander stehen, sondern daß auch der elektroatomistische Ausgleich an den beteiligten Atomen das Auftreten einer relativ vermehrten Anzahl gelockerter Valenzen mit sich bringt.

Die Salicylaldehydformel z. B. in der elektroatomistischen Darstellung (S. 261) vereinigt, wie uns scheint, alle Ansichten, die bisher über die Konstitution dieses Phenolaldehyds entwickelt worden sind.

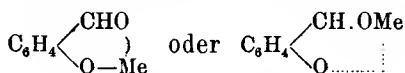
Sie harmonisiert selbstverständlich mit der früheren allgemeinen Schreibweise



sie wird aber auch der chinoiden



bis zu einem gewissen Grade gerecht, insofern in der neuen Formel das typische Wasserstoffatom von dem Hydroxylsauerstoff sich entfernend und dem Carbonylsauerstoff sich nähernd gedacht werden kann (Anmerkung zu den figürlichen Salicylaldehydformeln in Teil I), und außerdem an dem Carbonylkohlenstoff und seinem anliegenden Benzolkohlenstoff stark gelockerte Valenzen auftreten, was nach bisheriger Auffassung eine ungesättigte Bindung zwischen diesen beiden Atomen bedeuten würde, und endlich kann die Formel auch das darstellen, was Hantzsch neuerdings¹⁾ durch die Bilder



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 104 (1910).

ausgedrückt wissen will, eben nämlich eine Beziehung des Auxochromwasserstoffs (Metalls) zu dem Chromophorsauerstoff.

Nehmen wir hinzu, daß solche Formeln außer den reaktionschemischen auch Wirkungen physikalischer Art, wie Lichtabsorption usw. voraussehen lassen, so darf man wohl ohne Übertreibung sagen, daß durch die elektroatomistische wohl die allseitigste aller bisherigen Darstellungen der Funktion einer chemischen Verbindung ermöglicht zu sein scheint.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Berlin.

Zur Kenntnis
der Waldenschen Umkehrung VI.¹⁾

Verwandlungen der β -Aminobuttersäure;

von *Emil Fischer* und *Helmuth Scheibler*.

(Eingelaufen am 8. Juli 1911.)

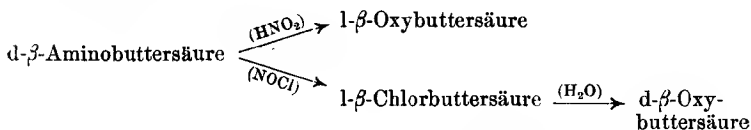
Um die Frage zu entscheiden, ob eine Waldensche Umkehrung, die bisher nur bei α -substituierten Säuren festgestellt wurde, auch in der β -Reihe stattfinden kann, haben wir früher²⁾ Versuche mit der linksdrehenden

¹⁾ Vorgelegt der Akad. d. Wissenschaften, Berlin, 18. Mai 1911. Vgl. Sitzungsber. 1911, S. 566. Frühere Mitteilungen, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 489 (1907); **41**, 889 (1908); **41**, 2891 (1908); **42**, 1219 (1909); **43**, 2020 (1910); ferner diese Annalen **381**, 123 (1911).

²⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1219 (1909).

β -Oxybuttersäure angestellt, konnten aber bei der Überführung in Chlorbuttersäure und deren Rückverwandlung in Oxysäure keinen Wechsel der Konfiguration nachweisen. Wir haben deshalb die Untersuchung auf die β -Aminobuttersäure ausgedehnt. Sie ist bisher nur in der racemischen Form bekannt. Ihre Spaltung in die optisch aktiven Komponenten hat uns besondere Mühe bereitet. Sie gelang erst durch Krystallisation des Camphersulfonates ihres Methylesters.

Die aktive Aminosäure ließ sich nun auf zweierlei Weise in Oxysäure verwandeln, einmal durch salpetrige Säure und das andere Mal durch Behandlung mit Nitrosylchlorid und nachträgliches Kochen der dabei entstehenden Chlorbuttersäure mit Wasser. Beide Reaktionen verlaufen lange nicht so glatt wie bei den α -Aminosäuren. Außerdem findet ziemlich starke Racemisierung statt. Trotzdem glauben wir den Beweis liefern zu können, daß beide Wege von der gleichen Aminosäure zu den beiden optisch entgegengesetzten Oxysäuren führen.



Daraus folgt weiter, daß wenigstens bei einer der angewandten Reaktionen eine Waldensche Umkehrung stattfindet. Dieses Phänomen ist also nicht mehr auf die α -substituierten Säuren beschränkt.

Darstellung des dl- β -Aminobuttersäuremethylesters.

Da wir für die nachfolgenden Versuche erhebliche Mengen des Esters nötig hatten, so war es für uns wichtig, ein ergiebiges Verfahren für seine Darstellung auszuarbeiten. Wir haben deshalb die Methode von Engel¹⁾ zur Bereitung der β -Aminobuttersäure aus

¹⁾ R. Engel, Bull. soc. chim. 50, 102 (1888).

Crotonsäure und Ammoniak, die trotz der Verbesserung von Th. Curtius¹⁾ in bezug auf Ausbeute und Reinheit des Produktes zu wünschen übrigläßt, etwas abgeändert. Dabei kamen uns die Beobachtungen von G. Stadnikoff²⁾ zustatten, daß bei dieser Reaktion als Nebenprodukt sym. β -Iminodibuttersäure entsteht, deren Menge aber bei langer Dauer des Erhitzens viel geringer ist. Wir können diese Erfahrungen noch durch die Beobachtung ergänzen, daß die als Methylester isolierte β -Iminodibuttersäure sich durch 24 stündiges Erhitzen mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak auf 130—140° zum größten Teil in β -Aminobuttersäure umwandeln läßt. Letztere haben wir bei dem Versuch in ganz reinem Zustand isoliert und durch die Analyse identifiziert.

Entsprechend diesen Erfahrungen haben wir 100 g Crotonsäure mit 1 Liter wäßrigem, in der Kälte gesättigtem Ammoniak in einem eisernen, mit Porzellaneinsatz versehenen Autoklaven 24 Stunden im Ölbad auf 130—140° (Temperatur des Öls) erhitzt, dann die Lösung in einer Schale auf dem Wasserbade verdampft und den Rückstand noch mehrmals mit Wasser eingedampft, um das Ammoniak möglichst zu entfernen. Für die Reinigung der Aminosäure haben wir ebenso wie Stadnikoff ihren Ester benutzt, aber statt der Äthylverbindung den Methylester dargestellt, weil wir ihn auch für die Spaltung in die aktiven Komponenten nötig hatten. Zu dem Zweck wurde die rohe Aminosäure mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wieder verdampft, der zurückbleibende Sirup in 500 ccm Methylalkohol gelöst und die Flüssigkeit in der üblichen Weise mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Methylalkohol unter vermindertem Druck verdampft und die Veresterung mit trockenem Methylalkohol wiederholt. Beim abermaligen Verdampfen unter vermindertem Druck

¹⁾ Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 70, 204 (1904).

²⁾ G. Stadnikoff, Zentralbl. 1909, II, 1988. Ber. d. d. chem. Ges. 44, 46 (1911).

blieb das Hydrochlorid des Esters als Sirup zurück. Zur Darstellung des freien Esters haben wir es nicht mit Alkali, sondern mit Ammoniak zerlegt. Zu dem Zweck wurde der Sirup unter Kühlung durch eine Mischung von Eis und Kochsalz unter Schütteln mit 50 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak langsam versetzt und schließlich noch gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis die Flüssigkeit ziemlich stark danach roch. Die Temperatur blieb dauernd unter 0°. Dann wurde mit 500 ccm Äther versetzt, vom Chlorammonium abfiltriert, die Flüssigkeit 10 Minuten mit Kaliumcarbonat geschüttelt und unter vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 20° stieg, verdampft. Der Rückstand wurde in wenig Äther gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers bei ungefähr 15 mm fraktioniert. Die Fraktion von 45—80° betrug 80 g. Sie wurde nochmals mit Natriumsulfat getrocknet. Abermalige Destillation gab jetzt 75 g (55 Proz. der Theorie) reinen Methylester (Siedep.₂₄ = 62—63°). Der Nachlauf war gering (3,7 g). Aus dem beträchtlichen Vorlauf wurden durch Verseifung mit Wasser noch 7,5 g (6,2 Proz. d. Th.) β -Aminobuttersäure erhalten. Die Gesamtausbeute betrug also gegen 61 Proz. d. Th.

0,1408 g gaben 0,2643 CO₂ und 0,1201 H₂O.

0,1794 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

| | Ber. für C ₅ H ₁₁ O ₂ N (117,1) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 51,23 | 51,19 |
| H | 9,47 | 9,54 |
| N | 11,96 | 12,02 |

Der β -Aminobuttersäuremethylester kocht unter 13 mm bei 54—55°, $d^{20} = 0,993$. Er gleicht dem schon bekannten Äthylester¹⁾, ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin leicht löst.

¹⁾ E. Fischer und G. Röder, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3755 (1901).

dl- β -Aminobuttersäure.

Durch vierstündiges Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser am Rückflußkühler wird der Aminobuttersäure-ester völlig verseift, wie das Verschwinden der alkalischen Reaktion beweist, und beim Eindampfen der wäßrigen Lösung bleibt die inaktive β -Aminobuttersäure sofort krystallinisch und fast rein zurück. Zum Umkrystallisieren löst man am besten in trockenem, kochendem Methylalkohol, wovon etwa die 20fache Gewichtsmenge nötig ist, konzentriert diese Lösung durch Abdampfen stark und fügt dann etwa die zehnfache Menge heißen Äthylalkohol zu, worin die Aminosäure viel schwerer löslich ist. Beim Abkühlen erfolgt bald die Abscheidung von kugeligen Krystallaggregaten, die aus feinen Nadeln bestehen. Im Vakuumexsiccator getrocknet, war dieses Präparat analysenrein.

0,1523 g gaben 0,2605 CO_2 und 0,1197 H_2O .

0,1675 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 12° und 770 mm Druck.

| | Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (103,1) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 46,56 | 46,65 |
| H | 8,80 | 8,79 |
| N | 13,59 | 13,52 |

Die Aminosäure zersetzt sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung, weshalb der Schmelzpunkt nicht konstant ist. Wir fanden ihn im Capillarrohr gegen 187 bis 188° (korr. 191 — 192°), was mit der Angabe von Weidel und Roithner¹⁾ (184°) oder Stadnikoff²⁾ (185 — 187°) genügend übereinstimmt.

Mit dem reinen Material haben wir die älteren Versuche über die Benzoyl-³⁾ und die Phenylisocyanatverbindung³⁾ wiederholt und bestätigt gefunden.

Das Kupfersalz⁴⁾ erhielt Engel durch Kochen der wäßrigen Lösung der Aminosäure mit Kupferoxyd. Wir

¹⁾ H. Weidel und E. Roithner, Monatsh. 17, 186 (1896).

²⁾ G. Stadnikoff, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 47 (1911).

³⁾ E. Fischer und G. Röder, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3755 (1901).

⁴⁾ R. Engel, Bull. soc. chim. 50, 102 (1888).

haben aber gefunden, daß die Bildung des Salzes viel langsamer erfolgt als bei den α -Aminosäuren und führen zum Beweise dafür folgenden Versuch an.

0,5 g reine β -Aminobuttersäure wurde mit 10—15 ccm Wasser und überschüssigem, frisch gefälltem Kupferoxyd 1 Stunde gekocht, dann filtriert und stark eingeeengt. Die Krystallisation des Kupfersalzes begann bald. Zur völligen Abscheidung wurde die Flüssigkeit noch mit Alkohol versetzt. Die Ausbeute betrug aber nur 0,27 g, also noch nicht die Hälfte der Menge, die hätte entstehen müssen, und aus dem Filtrat konnte viel unveränderte Aminosäure isoliert werden.

Wie E. Fischer und G. Zemplén¹⁾ betont haben, ist die Fähigkeit, in wäßriger, kochender Lösung reichliche Mengen von Kupferoxyd aufzunehmen, beschränkt auf die α - und β -Aminosäuren, denn γ -, δ - und ϵ -Säuren lösen unter diesen Bedingungen das Metalloxyd entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge. Wie obiger Versuch zeigt, besteht nun auch noch zwischen α - und β -Aminosäuren ein Unterschied in der Leichtigkeit, die Kupferverbindung zu bilden.

Man stellt deshalb das Kupfersalz der β -Aminobuttersäure besser so dar, daß man 1 g Säure mit 0,96 g (äquimolekulare Menge) reinem, aus Wasser umkrystallisiertem Kupferacetat in heißer wäßriger Lösung zusammenbringt, dann auf dem Wasserbade verdampft und nach Zusatz von Wasser das Verdampfen mehrmals wiederholt, bis der Geruch der Essigsäure verschwunden ist. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und das Kupfersalz läßt sich durch Umlösen aus Wasser leicht reinigen. Es hat die von Engel angegebene Zusammensetzung. Nur bezüglich des Gehaltes an Krystallwasser beobachteten wir eine kleine Abweichung. Als das nur 5 Stunden an der Luft getrocknete Salz weitere vier Tage an der Luft bis zur Gewichtskonstanz gehalten wurde, entsprach

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4883 (1909).

der Gewichtsverlust ungefähr 1 Mol. Wasser. Das so behandelte Salz enthielt dann noch 2 Mol. Wasser.

0,4653 g verloren beim Trocknen an der Luft 0,0219 g.

| | Ber. für | Gef. |
|---------------|-------------------------------------|------|
| | $(C_4H_8O_2N)_2Cu + 3 H_2O$ (321,8) | |
| 1 Mol. H_2O | 5,60 | 4,71 |

0,4333 g, lufttrocken, verloren beim Trocknen über Phosphor-
pentoxyd bei 100° unter 15 mm Druck 0,0527 g.

0,3177 g gaben 0,0376 H_2O .

| | Ber. für | Gef. |
|---------------|-------------------------------------|-------------|
| | $(C_4H_8O_2N)_2Cu + 2 H_2O$ (303,8) | |
| 2 Mol. H_2O | 11,86 | 12,16 11,83 |

0,2706 g, wasserfrei, gaben 0,0799 CuO .

0,3791 g, „ „ „ 0,1124 CuO .

| | Ber. für $(C_4H_8O_2N)_2Cu$ (267,7) | Gef. |
|------|-------------------------------------|-------------|
| Cu | 23,74 | 23,59 23,69 |

β -Naphthalinsulfo-*dl*- β -aminobuttersäure,



Sie läßt sich in derselben Weise wie das β -Naphthalinsulfoglycin¹⁾ darstellen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie erst ölig aus, krystallisiert aber bald. Zur völligen Reinigung wurde sie aus der 250fachen Menge siedendem Wasser umkrystallisiert und für die Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1696 g gaben 0,3553 CO_2 und 0,0810 H_2O .

0,2029 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 19° und 767 mm Druck.

| | Ber. für $C_{14}H_{15}O_4NS$ (293,2) | Gef. |
|---|--------------------------------------|-------|
| C | 57,30 | 57,14 |
| H | 5,16 | 5,34 |
| N | 4,78 | 4,82 |

Aus Wasser krystallisiert sie in Prismen. Im Capillarrohr sintert sie von 163° (korr.) an und schmilzt bei 166—167° (korr.). In Alkohol und Essigester ist sie leicht löslich. Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser kann sie zur Abscheidung und auch zur Erkennung der β -Aminobuttersäure benutzt werden.

¹⁾ E. Fischer und P. Bergell, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3779 (1902).

β -Iminobuttersäuremethylester.

Er entspricht in Bildungsweise und Eigenschaften der von Stadnikoff beschriebenen Äthylverbindung.¹⁾ Wir haben ihn bei der Darstellung des β -Aminobuttersäuremethylesters als Nebenprodukt erhalten, besonders dann, wenn die Erhitzung der Crotonsäure mit Ammoniak nach der Vorschrift von Curtius ausgeführt wurde.

Der zweimal destillierte Ester hat:

Siedep.₁₂ = 135°, Siedep.₁₇ = 144—145°; $d^{20}_D = 1,044$.

0,1512 g gaben 0,3050 CO₂ und 0,1186 H₂O.

0,2018 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₉ O ₄ N (217,2) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 55,25 | 55,02 |
| H | 8,82 | 8,78 |
| N | 6,45 | 6,44 |

Spaltung des dl- β -Aminobuttersäuremethylesters in die optisch aktiven Komponenten.

Zu einer Lösung von 116 g d-Camphersulfosäure²⁾ (0,5 Mol.) in 350 g trockenem Methylalkohol fügten wir unter Kühlung zuerst 58,5 g reinen β -Aminobuttersäuremethylester (0,5 Mol.) und dann unter Umschütteln 1300 ccm trocknen Äther. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation des Camphersulfonats, das sehr leichte mikroskopische Nadelchen bildet. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wurde die Krystallmasse, welche die Flüssigkeit ganz durchsetzte, scharf abgesaugt und mit einer auf 0° abgekühlten Mischung von 1 Tl. trockenem Methylalkohol und 3 Tln. trockenem Äther ausgewaschen. Die Ausbeute betrug ungefähr 130 g oder $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge des gelösten Salzes. Das Salz enthält den Ester der linksdrehenden Aminosäure im Überschuß, das Filtrat diente dementsprechend zur Darstellung der d-Verbindung. Das krystallisierte Salz wurde von neuem in der doppelten Gewichtsmenge trockenem Methylalkohol gelöst und nach Zusatz des dreifachen Volumens Äther

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 47 (1911).

²⁾ A. Reychler, Bull. soc. chim [3] **19**, 121 (1898).

im Eisschrank der Krystallisation überlassen, wobei wieder ungefähr $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge ausfielen. Die Trennung der beiden Camphersulfonate ging leider auf diesem Wege so langsam vor sich, daß selbst nach zehnmalem Umkrystallisieren die optische Aktivität der aus dem Salz isolierten Aminosäure erst 40 Proz. des richtigen Wertes betrug. Wir haben uns deshalb in der Regel mit vier oder fünf Krystallisationen begnügt und die aus dem Salze regenerierte Aminosäure durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt. Nach der fünften Krystallisation betrug die Menge des Camphersulfonates nur noch 45 g. Selbstverständlich haben wir dann alle Mutterlaugen systematisch aufgearbeitet.

Aus dem Camphersulfonat ließ sich der freie Ester auf folgende Art isolieren. 45 g Salz wurden in etwa 22 ccm warmem Methylalkohol gelöst und hierzu ein geringer Überschuß von methylalkoholischem Ammoniak von bekanntem Titer zugegeben. Das schwer lösliche Ammoniumcamphersulfonat krystallisierte bald und wurde vollständig durch Zusatz des zehnfachen Volumens Äther gefällt. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt, mit etwas Äther nachgewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bei etwa 20° eingedampft. Bei der Destillation des Rückstandes unter 12 mm Druck ging nach einem beträchtlichen Vorlauf der Ester von 53—57° über. Er wurde mit Natriumsulfat getrocknet und zeigte bei abermaliger Fraktionierung bei 13 mm den Siedep. 54—55°.

0,1710 g gaben 0,3204 CO₂ und 0,1440 H₂O.

0,1869 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

| Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₂ N (117,1) | | Gef. |
|--|-------|-------|
| C | 51,23 | 51,10 |
| H | 9,47 | 9,42 |
| N | 11,96 | 11,82 |

Der zweimal destillierte Ester hatte $d^{19}_D = 0,991$, er drehte im 1 dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 6,91° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]^{19}_D = - 6,97^\circ (\pm 0,02^\circ).$$

Wie später auseinandergesetzt wird, ist diese Zahl viel zu klein. Sie beträgt kaum $\frac{1}{4}$ des richtigen Wertes.

Durch Kochen mit Wasser lieferte dieser Ester eine Aminosäure von der spezifischen Drehung $-7,9^\circ$.

Aus der Mutterlauge, die bei der oben beschriebenen ersten Krystallisation des d-camphersulfosauren l- β -Aminobuttersäuremethylesters blieb und die noch 44 g Salz enthielt, wurde in der gleichen Weise ein rechtsdrehender β -Aminobuttersäuremethylester dargestellt. Er hatte nach zweimaligem Destillieren denselben Siedepunkt, drehte aber etwas stärker, und zwar bei 20° und Natriumlicht $8,81^\circ$ ($\pm 0,02^\circ$) nach rechts; $d^{20} = 0,989$. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +8,91^\circ (\pm 0,02^\circ).$$

0,1828 g gaben 0,3415 CO_2 und 0,1554 H_2O .

0,1755 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 15° und 777 mm Druck.

| | Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (117,1) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 51,23 | 50,95 |
| H | 9,47 | 9,50 |
| N | 11,96 | 11,48 |

Aus diesem Ester wurde durch Verseifung eine β -Aminobuttersäure von $[\alpha]_D^{20} = +10,1^\circ$ gewonnen. Nimmt man an, daß die später beschriebene aktive Aminosäure von $[\alpha]_D^{20} = +35,3^\circ$ optisch rein gewesen ist und daß bei der Verseifung des Esters keine Racemisation eintritt, so würde sich für den reinen Methylester ungefähr $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ$ berechnen.

l- β -Aminobuttersäure.

Zur Gewinnung der Aminosäure aus dem Camphersulfonat ihres Esters ist dessen Isolierung nicht nötig. Man kommt bequemer zum Ziel, wenn man seine ätherisch-methylalkoholische Lösung, die nach dem Auskrystallisieren des camphersulfosauren Ammoniums resultiert, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausschüttelt, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert. Das ließ sich durch zehnmaliges Ausschütteln leicht erreichen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen des Esters wurden dann

4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und schließlich die Flüssigkeit unter vermindertem Druck verdampft. Die Ausbeute an Aminosäure war so gut wie quantitativ. Die weitere Verarbeitung dieses Präparates auf optisch reine Aminosäure geschah durch Krystallisation aus trockenem Methylalkohol. Wir wollen den Verlauf der Krystallisation schildern für 8 g Aminosäure von $[\alpha]_D^{20} = -6,6^\circ$, die also noch über 80 Proz. inaktive Substanz enthielt. Die 8 g Rohprodukt wurden in etwa 200 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und auf 40 ccm eingeeengt. Nach 15 stündigem Stehen im Eisschrank waren 4,5 g $[\alpha]_D = -12^\circ$ auskrystallisiert. Die nach Einengen des Filtrats erhaltene zweite Krystallisation von 1,7 g erwies sich als fast inaktiv. Beim weiteren Umkrystallisieren obiger 4,5 g aus der vierfachen Gewichtsmenge Methylalkohol wurden erst 3 g von $-18,2^\circ$ und dann 2,1 g von $-26,8^\circ$ erhalten. Das Präparat war nun soviel schwerer löslich geworden, daß die zur Lösung erforderliche Menge Methylalkohol relativ erheblich erhöht werden mußte und daß nach dem Einengen auch schon aus der achtfachen Gewichtsmenge Methylalkohol der größere Teil wieder ausfiel. Es wurden so erhalten 1,3 g von $-33,6^\circ$, dann 1 g von $-34,9^\circ$ und schließlich 0,6 g von $[\alpha]_D^{20} = 35,2^\circ$. Da dasselbe Resultat auch bei der rechtsdrehenden Aminosäure erhalten wurde, so scheint hiermit der richtige Wert ganz oder doch nahezu erreicht zu sein. Leider war uns eine weitere Prüfung durch Krystallisation aus anderen Lösungsmitteln nicht möglich, denn das Trennungsverfahren ist nicht allein recht mühsam, sondern auch sehr verlustreich. Aus diesem Grunde haben wir auch für die Umsetzungen der Aminosäure nicht die Präparate vom höchsten optischen Wert, sondern die leichter zugänglichen mittleren Krystallisationen verwendet. Die von uns erhaltene reinste aktive β -Aminobuttersäure unterscheidet sich von dem Racemkörper sehr deutlich durch die Krystallform, die geringere Schmelzbarkeit und die geringere Löslichkeit in Methylalkohol.

Während der Racemkörper aus Methylalkohol in mikroskopischen Nadelchen ausfällt, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, krystallisiert die aktive Säure aus Methylalkohol in gut ausgebildeten, dicken Prismen, die wir leicht bis zu 1 mm Länge erhielten. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum-exsiccator bekamen wir dünnere, bis zu 1 cm lange Prismen. Der Geschmack ist wenig charakteristisch. Die Aminosäure hat keinen richtigen Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen im offenen Capillarrohr tritt gegen 220° , also etwa 30° höher als beim Racemkörper, völlige Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 76° und 15 mm über P_2O_5 nicht mehr an Gewicht. Die optisch reinste Aminosäure gab folgende Zahlen:

0,1201 g gaben 0,2059 CO_2 und 0,0964 H_2O .

0,1118 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 15° und 772 mm Druck.

| | Ber. für $C_4H_9O_2N$ (103,1) | Gef. |
|---|-------------------------------|-------|
| C | 46,56 | 46,76 |
| H | 8,80 | 8,98 |
| N | 13,59 | 13,64 |

0,1290 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 1,2947 g.

$d^{20}_D = 1,025$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $3,59^{\circ}$ ($\pm 0,02^{\circ}$) nach links. Mithin

$$[\alpha]^{20}_D = -35,2^{\circ} (\pm 0,2^{\circ}).$$

Wir führen auch noch die optische Untersuchung der vorletzten Krystallisation an:

0,1290 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 1,2917 g.

$d^{20}_D = 1,025$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $3,57^{\circ}$ ($\pm 0,02^{\circ}$) nach links. Mithin

$$[\alpha]^{20}_D = -34,9^{\circ} (\pm 0,2^{\circ}).$$

d- β -Aminobuttersäure.

Sie wurde aus dem in der ersten methylalkoholischen Mutterlauge verbliebenen Camphersulfonat des rechtsdrehenden Methylesters genau so dargestellt, wie zuvor für die l-Verbindung beschrieben ist. Das Rohprodukt hatte hier schon $[\alpha]^{20}_D = +10,1^{\circ}$. Es gelang dementsprechend

auch durch Krystallisation aus Methylalkohol rascher, die hoch drehenden Präparate zu erhalten. Die vorletzte Krystallisation zeigte $[\alpha]_D^{20} = +34,9^\circ (\pm 0,4^\circ)$. Für die letzte Krystallisation geben wir die vollen Daten.

0,1520 g gaben 0,2597 CO₂ und 0,1214 H₂O.

0,1146 g „ 13,2 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

Ber. für C₄H₉O₂N (103,1)

Gef.

C 46,56 46,60

H 8,80 8,94

N 13,59 13,32

0,1297 g Substanz. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,3561 g. $d^{20} = 1,023$. Drehung im 1 dm-Rohr. bei 20° und Natriumlicht $3,45^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +35,3^\circ (\pm 0,2^\circ).$$

Die Substanz zeigte in Krystallform, Löslichkeit, Geschmack und Verhalten in der Hitze Übereinstimmung mit dem Antipoden.

Von diesem Präparat haben wir auch noch die Drehung in salzsaurer und in alkalischer Lösung bestimmt.

0,0454 g Substanz, gelöst in n-Salzsäure. Gesamtgewicht 0,4843 g. $d^{20} = 1,04$. Drehung in $\frac{1}{2}$ dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $1,45^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +29,7^\circ (\pm 0,4^\circ).$$

0,0343 g Substanz, gelöst in n-Natronlauge. Gesamtgewicht 0,3805 g. $d^{20} = 1,06$. Drehung im $\frac{1}{2}$ dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $0,70^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +14,7^\circ (\pm 0,4^\circ).$$

l- β -Aminobuttersäure und salpetrige Säure.

Die Verwandlung der Aminosäure in die Oxyverbindung geht hier nicht so leicht vonstatten wie bei den aliphatischen α -Aminosäuren. Dasselbe zeigte sich bei der β -Amino- β -phenylpropionsäure¹⁾ und dürfte also für die meisten β -Aminosäuren gelten.

1 g *l*- β -Aminobuttersäure von $[\alpha]_D^{20} = -28,7^\circ$ wurde in 10 ccm n-Schwefelsäure (1 Mol.) gelöst und mit einer

¹⁾ E. Fischer, H. Scheibler und R. Groh, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2028 (1910).

konzentrierten Lösung von 0,7 g Natriumnitrit (1 Mol.) bei 0° langsam versetzt. Nach 4 Stunden haben wir nochmals 2 ccm 5 n-Schwefelsäure und 0,7 g Natriumnitrit in konzentrierter, wäßriger Lösung zugefügt. Nach weiteren 4 Stunden wurde das dritte Mol. Natriumnitrit und 2 ccm 5 n-Schwefelsäure angewandt. Nachdem nun die Flüssigkeit noch weitere 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt war, haben wir sie mit einem geringen Überschuß von Schwefelsäure versetzt, dann mit Natriumsulfat gesättigt und schließlich in einem Ätherextraktionsapparat 12 Stunden ausgezogen. Nachdem der Äther unter vermindertem Druck verdampft war, wog der ölige Rückstand 0,8 g; er enthielt etwas Salpetersäure. Eine zweite 12 stündige Extraktion der wäßrigen Flüssigkeit blieb resultatlos. Der Rückstand von 0,8 g wurde mit wenig Wasser aufgenommen, wobei ein Öl übrig blieb. Um dies zu entfernen, haben wir die Flüssigkeit mit etwas Tierkohle geschüttelt, filtriert und unter geringem Druck verdampft. Zum Rückstand wurde Wasser gefügt und wieder eingedampft und diese Operation wiederholt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Der Rückstand enthielt die β -Oxybuttersäure. Er wurde mit n-Natronlauge neutralisiert, wovon 3,84 ccm nötig waren. Daraus berechnet sich, daß im günstigsten Falle 39,5 Proz. der theoretischen Menge von β -Oxybuttersäure vorhanden waren. Die neutrale Lösung hinterließ beim Verdunsten das Natriumsalz der β -Oxybuttersäure, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol optisch geprüft wurde. Getrocknet wurde bis zum konstanten Gewicht unter 15 mm Druck bei 100°.

0,1557 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1,5656 g. $d_{20}^{20} = 1,05$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,57° ($\pm 0,02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 5,5^\circ (\pm 0,2^\circ).$$

Es handelt sich also um d- β -Oxybuttersäure. Da aber das Natriumsalz im optisch reinen Zustand die spezifische

Drehung $-14,5^{\circ}$ hat¹⁾, so war obiges Präparat zu 62 Proz. racemisiert. Bei dem Versuch, durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol die Aktivität zu steigern, zeigte sich die gegenteilige Wirkung.

0,0910 g Substanz. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,2345 g. $d^{20} = 1,05$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $0,26^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +3,4^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$.

Von diesem Präparat wurde eine Natriumbestimmung ausgeführt:

0,0761 g gaben 0,0437 Na_2SO_4 .

| | | |
|----|--|-------|
| | Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$ (126,1) | Gef. |
| Na | 18,24 | 18,59 |

Ein zweiter Versuch mit 2 g 1- β -Aminobuttersäure von nur $[\alpha]_D^{20} = -5^{\circ}$ gab ein ähnliches Resultat. Das Natriumsalz der hier entstandenen β -Oxybuttersäure drehte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls nach rechts, aber viel schwächer als zuvor.

0,1444 g Substanz. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,4688 g. $d^{20} = 1,05$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $0,16^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +1,6^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$.

β -Aminobuttersäuremethylester und salpetrige Säure.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf inaktiven β -Aminobuttersäureäthylester ist schon von Curtius und Müller untersucht worden.²⁾ Sie erhielten dabei ein Öl, das nach der Destillation die Zusammensetzung des β -Oxybuttersäureesters hatte. Über den Verlauf der Reaktion und die Ausbeute machten sie keine Angaben. Um Erfahrungen über die Behandlung des teuren aktiven Esters zu sammeln, haben wir den Versuch mit dem inaktiven β -Aminobuttersäuremethylester wiederholt.

¹⁾ A. Magnus-Levy, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. 45, 390 (1901).

²⁾ Th. Curtius und Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1277 (1904).

2 g Ester wurden in 20,5 ccm n-Schwefelsäure (1,2 Mol.) bei 0° eingetragen und dazu langsam eine konzentrierte Lösung von 1,4 g Natriumnitrit (1,2 Mol.) unter Umrühren zugetropft. Die Stickstoffentwicklung trat bald ein. Nach vierstündigem Stehen bei 0° wurde die Lösung mit Natriumsulfat gesättigt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl fraktioniert. Unter 12 mm ging bei 60—70° ein Öl (0,73 g) über, während im Kolben ein bedeutender Rückstand zurückblieb. Um den Ester als Derivat der β -Oxybuttersäure zu kennzeichnen, haben wir daraus das charakteristische Natriumsalz der β -Oxybuttersäure hergestellt. Das Öl wurde in 9,5 ccm n-Natronlauge gelöst und zur völligen Verseifung 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit Schwefelsäure neutralisiert, unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit wenig überschüssiger 5 n-Schwefelsäure aufgenommen und diese Flüssigkeit mit trockenem Natriumsulfat verrieben. Aus dieser Masse ließ sich im Extraktionsapparat die β -Oxybuttersäure leicht ausziehen. Nach dem Verdampfen des Äthers lösten wir den Rückstand in Wasser, filtrierten die mit Tierkohle geklärte Flüssigkeit, verdampften dann unter vermindertem Druck und wiederholten nach Zugabe von Wasser das Eindampfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dadurch werden kleine Mengen flüchtiger, organischer Säuren entfernt. Die rückständige β -Oxybuttersäure haben wir mit n-Natronlauge neutralisiert, wozu 5,5 ccm erforderlich waren. Die Lösung des Natriumsalzes wurde unter vermindertem Druck verdampft und das Salz aus Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute 0,45 g. Zur Analyse war nochmals aus Alkohol umgelöst und unter 12 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet worden.

0,1806 g gaben 0,2524 CO₂ und 0,0903 H₂O.

0,0802 g „ 0,0455 Na₂SO₄.

| | Ber. für $C_4H_7O_3Na$ (126,1) | Gef. |
|----|--------------------------------|-------|
| C | 38,06 | 38,12 |
| H | 5,59 | 5,59 |
| Na | 18,24 | 18,37 |

Auf dieselbe Art haben wir 2 g des linksdrehenden β -Aminobuttersäuremethylesters durch salpetrige Säure zersetzt und dazu ein Präparat von $[\alpha]_D = -7^\circ$ verwandelt, das also nach früherer Darlegung zu ungefähr $3/4$ racemisiert war. Der destillierte Oxysäureester, der allerdings nicht ganz rein war, drehte im $1/2$ dm-Rohr $2,63^\circ$ nach rechts. Das würde auch ungefähr einem zu $3/4$ racemisierten d- β -Oxybuttersäureester entsprechen, denn für den möglichst reinen optischen Antipoden haben wir früher im $1/2$ dm-Rohr eine Linksdrehung von $11,16^\circ$ beobachtet.¹⁾

Aus dem Ester wurde, wie zuvor beschrieben, das Natriumsalz bereitet und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1505 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1,5371. $d^{20} = 1,048$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $0,17^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +1,7^\circ (\pm 0,2^\circ)$.

Bei der Wiederholung des Versuches mit demselben Ausgangsmaterial erhielten wir ein Natriumsalz von $[\alpha]_D^{20} = +2,1^\circ$; dieses Präparat diente auch zur Analyse.

0,0268 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 0,2731 g. $d^{20} = 1,048$. Drehung im $1/2$ dm-Rohr bei $0,11^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +2,1^\circ (\pm 0,4^\circ)$.

0,0910 g gaben 0,0530 Na_2SO_4 .

| | Ber. für $C_4H_7O_3Na$ (126,1) | Gef. |
|----|--------------------------------|-------|
| Na | 18,24 | 18,86 |

Endlich haben wir noch denselben Versuch mit 2 g des rechtsdrehenden β -Aminobuttersäuremethylesters von $[\alpha]_D^{20} = +8,9^\circ$ ausgeführt und linksdrehendes oxybuttersaures Natrium erhalten.

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1222 (1909).

0,2043 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 2,0199 g.
 $d^{20}_D = 1,048$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $0,16^\circ$ nach links. Mithin

$$[\alpha]^{20}_D = -1,5^\circ.$$

Da das reine Natriumsalz $[\alpha]^{25}_D = -14,5^\circ$ hat¹⁾, so waren die von uns erhaltenen Präparate zwar sehr stark racemisiert, wie es bei dem von uns benutzten Ausgangsmaterial erwartet werden mußte; aber nach den beobachteten Drehungen des Esters und des Natriumsalzes kann man doch nicht zweifeln, daß aus dem l- β -Aminobuttersäuremethylester der Ester der d- β -Oxybuttersäure entstanden war. *Daraus folgt, daß die Wirkung der salpetrigen Säure sowohl auf die aktive β -Aminobuttersäure als auch auf ihren Methylester optisch in gleichem Sinne verläuft.*

*Verwandlung der β -Aminobuttersäure in β -Chlorbuttersäure
 durch Nitrosylchlorid.*

Im Gegensatz zu den α -Aminosäuren wird die β -Aminobuttersäure in halogenwasserstoffsaurer Lösung durch Stickoxyd und Chlor oder Brom bei 0° und gewöhnlichem Druck sehr langsam angegriffen. Die Umsetzung erfolgt jedoch, wenn man das ursprüngliche Verfahren von W. A. Tilden und Forster²⁾, die Aminosäuren mit fertigem Nitrosylchlorid unter Druck zu behandeln, auf die β -Säure anwendet. Man kann zu dem Zweck die gepulverte β -Aminobuttersäure mit einem großen Überschuß von Nitrosylchlorid im geschlossenen Rohr unter Zusatz von Glasperlen schütteln, wobei nach 1—2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur Lösung erfolgt. Noch besser verwendet man eine Lösung der β -Aminobuttersäure in starker Salzsäure, fügt unter starker Abkühlung überschüssiges Nitrosylchlorid zu und läßt im geschlossenen Rohr 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Nitrosylchlorid löst sich unter diesen Bedingungen in erheblicher Menge mit dunkel-

¹⁾ Mc Kenzie, Journ. chem. Soc. **81**, 1402 (1902).

²⁾ Journ. chem. Soc. **67**, 489 (1895).

brauner Farbe und bewirkt dann die Umwandlung der Aminosäure. Wir haben den Versuch zunächst mit racemischer β -Aminobuttersäure ausgeführt.

1,5 g Aminosäure wurden im Einschmelzrohr mit 3 ccm 25 prozentiger wäßriger Salzsäure gelöst, dazu ungefähr 5 g Nitrosylchlorid (5 Mol.), das in bekannter Weise aus Kochsalz und Bleikammerkrystallen vorher bereitet war, zudestilliert, während das Rohr auf etwa -40° abgekühlt war, dann das Rohr zugeschmolzen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Als das Rohr nun in flüssiger Luft abgekühlt und geöffnet wurde, entwich eine große Menge Gas. Das wieder geschlossene Rohr wurde nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in gleicher Weise geöffnet. Obschon noch Druck vorhanden war, haben wir doch den Versuch nun unterbrochen. Beim langsamen Auftauen entwich die Hauptmenge des unveränderten Nitrosylchlorids, der Rest wurde unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Die im Rohr zurückbleibende farblose Flüssigkeit haben wir mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, wobei ein Öl ausfiel, und die gesamte Mischung ausgeäthert. In der wäßrigen Lösung war noch eine geringe Menge (0,1 g) einer in Äther unlöslichen, stickstoffhaltigen Substanz, sehr wahrscheinlich das Hydrochlorid von unveränderter Aminosäure. Der mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Auszug hinterließ beim Verdampfen einen farblosen Sirup, etwa 1 g. Er war ein Gemisch von β -Chlorbuttersäure mit anderen Produkten, von denen eines fest ist, viel Chlor enthält und von Alkalien mit gelber Farbe unter Zersetzung gelöst wird. Zur Isolierung der β -Chlorbuttersäure haben wir daher das Rohprodukt in mehreren Portionen mit Petroläther (etwa 15 ccm) kurz aufgeköcht, die vereinigten Auszüge in Eis abgekühlt und vom Ungelösten abgegossen. Nachdem nun der Petroläther unter vermindertem Druck verdampft war, wurde das zurückbleibende Öl mit n-Natriumcarbonatlösung in geringem Überschuß durch-

geschüttelt. Hierbei ging die Hauptmenge ohne Farbe in Lösung, während ein stechend riechendes Öl zurückblieb, das durch Ausäthern entfernt wurde. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern die β -Chlorbuttersäure, die in ätherischer Lösung getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers fraktioniert wurde. Ausbeute 0,25 g, die unter 15 mm Druck bei ungefähr 103° bis 105° kochten. Das Produkt war in 10 Tln. Wasser klar löslich. Eine Chlorbestimmung zeigte, daß es noch nicht ganz rein war.

0,1361 g gaben 0,1534 AgCl.

| | | |
|--------------------------------|-------|-------|
| Ber. für $C_4H_7O_2Cl$ (122,5) | | Gef. |
| Cl | 28,94 | 27,87 |

Zum Beweise, daß es sich aber wirklich um β -Chlorbuttersäure handelt, haben wir 0,3 g eines Präparats, das auf die gleiche Art dargestellt war, durch Kochen mit Wasser auf die früher für den d - β -Chlorbuttersäuremethylester beschriebene Weise¹⁾ in das Natriumsalz der inaktiven β -Oxybuttersäure verwandelt. Seine Menge betrug nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,15 g.

0,0730 g gaben 0,0407 Na_2SO_4 .

| | | |
|--------------------------------|-------|-------|
| Ber. für $C_4H_7O_3Na$ (126,1) | | Gef. |
| Na | 18,24 | 18,05 |

Versuch mit d - β -Aminobuttersäure. Verwandt wurden 2 g Aminosäure von $[\alpha]_D^{20} = +24,2^{\circ}$. Die Ausbeute an destillierter β -Chlorbuttersäure war 0,3 g. Sie drehte ziemlich stark nach links. Zur weiteren Reinigung diente das Silbersalz. Für seine Bereitung wurden 0,3 g Säure in 2,45 ccm eiskaltem, wäßrigem n -Ammoniak (1 Mol.) gelöst und durch eine Lösung von 0,5 g Silbernitrat (1,2 Mol.) in 2 ccm Wasser bei 0° gefällt. Nach dem Auswaschen mit Eiswasser und Trocknen im Vakuumexsiccator betrug die Menge des Salzes 0,35 g. Es bildet farblose, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Die Analyse, die durch

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1226 (1909).

Erhitzen mit rauchender Salpetersäure ausgeführt wurde, zeigte, daß das Salz noch nicht ganz rein war.

0,0974 g gaben 0,0621 AgCl.

| | Ber. für $C_4H_6O_2ClAg$ (229,4) | Gef. |
|----|----------------------------------|-------|
| Ag | 47,03 | 47,98 |
| Cl | 15,46 | 15,77 |

Wir haben es deshalb bei 0° in n-Salpetersäure gelöst und die von einer geringen Menge Chlorsilber rasch abfiltrierte Flüssigkeit sofort mit der äquivalenten Menge n-Ammoniak ebenfalls bei 0° wieder gefällt. Das rasch mit Eiswasser gewaschene und im Vakuumexsiccator getrocknete Salz diente sowohl für die Bestimmung des Silbers wie für die optische Untersuchung. Zu dem Zweck wurde das Salz mit überschüssiger n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, das Gesamtgewicht der Lösung festgestellt, dann filtriert und die Lösung optisch untersucht. Das ausgewaschene Chlorsilber wurde nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Salpetersäure wieder abgeschieden.

0,0835 g Silbersalz (entsprechend 0,0446 g β -Chlorbuttersäure), versetzt mit n-Salzsäure. Gesamtgewicht 0,9866 g. Berechnet für AgCl 0,0522 g, also Gewicht der Lösung 0,9344 g. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $1,19^\circ$ ($\pm 0,02^\circ$) nach links. $d^{20} = 1,02$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -24,4^\circ$ ($\pm 0,4^\circ$).

0,0835 g gaben 0,0519 AgCl.

| | Ber. für $C_4H_6O_2ClAg$ (229,4) | Gef. |
|----|----------------------------------|-------|
| Ag | 47,03 | 46,78 |

Wir haben auch noch aus dem Silbersalz die Chlorbuttersäure durch n-Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, in der ätherischen Lösung getrocknet und den Äther möglichst sorgfältig verdampft. Der Rückstand wurde in wäßriger Lösung optisch untersucht.

0,0632 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 1,2883 g. $d^{20} = 1,02$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $1,20^\circ$ ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -24,0^\circ$ ($\pm 0,4^\circ$).

Für die β -Chlorbuttersäure, die auf die gleiche Art aus dem Silbersalz der ganz reinen d-Säure in Freiheit gesetzt war, haben wir unter genau denselben Bedingungen wie bei der ersten oben angeführten Bestimmung den Wert $[\alpha]_D^{20} = +47,7^\circ$ gefunden. Die mit Nitrosylchlorid bereiteten Proben waren somit etwa zur Hälfte racemisiert. Da aber schon die angewandte d- β -Aminobuttersäure von $[\alpha]_D^{20} = +24,2^\circ$ zu $\frac{1}{3}$ racemisch war, so kann man sagen, daß bei der Umwandlung der Aminosäure in Chlorsäure keine starke Racemisation stattfindet.

Einen mehr qualitativen Versuch ähnlicher Art haben wir mit der linksdrehenden β -Aminobuttersäure, die allerdings nur $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ$ hatte, durchgeführt und so eine Chlorbuttersäure erhalten, deren 10prozentige Toluollösung im $\frac{1}{2}$ dm-Rohr $0,40^\circ$ nach rechts drehte.

Im Anschluß an obige Versuche wollen wir noch einige neue Erfahrungen mitteilen über Eigenschaften und Darstellung der

d- β -Chlorbuttersäure.

Im Besitze größerer Mengen konnten wir die Säure durch wiederholte Krystallisation reinigen. Für ihre Darstellung haben wir wie früher¹⁾ die aus diabetischem Harn gewonnene l- β -Oxybuttersäure benutzt. Die Veresterung der Säure hat auch gegen die frühere Vorschrift eine kleine Änderung erfahren.

100 g der sirupösen Säure wurden mit 300 g trockenem Methylalkohol, der 1 Proz. HCl enthielt, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann die Salzsäure durch dreistündiges Schütteln mit Kaliumcarbonat entfernt und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck verdampft. Der zurückbleibende Sirup wurde mit trockenem Äther aufgenommen, die von den ausgeschiedenen Salzen abfiltrierte Lösung verdampft und der Rückstand fraktio-

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1224 (1909).

niert. Unter 13 mm Druck ging die Hauptmenge von 60–70° über. Zur völligen Reinigung wurde nochmals mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Ausbeute etwa 60 g. Das Verfahren ist nicht allein bequemer, sondern auch ergiebiger als das früher beschriebene. Das Drehungsvermögen variierte bei verschiedenen Darstellungen. Es wurde niemals höher als der früher angegebene Wert $[\alpha]_D^{20} = -21,1^\circ$ gefunden, lag aber öfters einige Grade niedriger.

Die Bereitung des d- β -Chlorbuttersäuremethylesters aus der Oxyverbindung haben wir ebenfalls vereinfacht.

In 30 g β -Oxybuttersäuremethylester von $[\alpha]_D^{20} = -18,1^\circ$, die durch eine Mischung von Eis und Salz gekühlt waren, wurden 66 g gepulvertes Phosphorpentachlorid (1,25 Mol.) in kleinen Portionen im Lauf von 2 Stunden eingetragen. Der durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützte Kolben blieb noch einige Stunden bei 0° und dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die fast ganz flüssige Mischung wurde nun auf 50 g zerstoßenes Eis, das sich in einem weiten Erlenmeyer-Kolben befand, gegossen und nun unter steter Kühlung und Schütteln mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Wir haben nun mehrere solcher Portionen vereinigt und den β -Chlorbuttersäuremethylester, der mit Äther etwas flüchtig ist, unter starker Kühlung mit Äthylchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthylchlorids, das wieder zu neuen Extraktionen benutzt werden kann, wurde der Ester noch mit Natriumsulfat getrocknet und unter 13 mm Druck fraktioniert. 60 g Oxsäureester gaben bei der ersten Destillation 37 g und bei nochmaliger Fraktionierung 34 g Chlorbuttersäuremethylester; außerdem ein höher siedendes Nebenprodukt (13,5 g). Den Siedepunkt fanden wir in Übereinstimmung mit der früheren Angabe bei 48–51°. Unter gewöhnlichem Druck lag er bei 148–152°. $[\alpha]_D^{20} = +22,6^\circ$. Dieser Wert ist aber sehr wahrscheinlich zu niedrig, da bei der

Verseifung des Esters eine ziemlich stark racemisierte Chlorbuttersäure entstand.

Die Verseifung des Esters durch starke Salzsäure haben wir neuerdings, um Racemisation möglichst zu vermeiden, bei Zimmertemperatur ausgeführt.

20 g Ester von $[\alpha]_D^{20} = +22,6^\circ$ wurden mit 100 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) bei ungefähr 20° bis zur Lösung geschüttelt, was ungefähr 2 Tage dauerte. Die Flüssigkeit blieb dann bei derselben Temperatur 8 Tage stehen, wurde nun mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und bei 0° mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nachdem der unverseifte Ester ausgeäthert war, wurde die wäßrige Lösung angesäuert, ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers unter 13 mm Druck destilliert, wobei die Chlorbuttersäure konstant bei 101° kochte. Ausbeute nur 11,5 g, da ein Teil des Esters noch nicht verseift war. Für diese Säure lag $[\alpha]_D^{20}$ zwischen $+27$ und $+29^\circ$ in 10 prozentiger Lösung in n-Natronlauge. Aus dem Präparat ließ sich aber eine viel höher drehende Säure gewinnen. Zu dem Zweck haben wir 14 g der destillierten Säure mit 3,5 ccm Ligroin vermischt, in einer Mischung von Eis und Salz gekühlt, die bald ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit wenig kaltem Ligroin gewaschen. Ausbeute 6,2 g. Sie wurden aus 7 ccm warmem Ligroin auf die gleiche Weise umkrystallisiert und dabei 5,4 g zurückgewonnen. Bei nochmaliger Krystallisation änderte dieses Präparat weder den Schmelzpunkt noch die spezifische Drehung. Zur Analyse war im Vakuum über Paraffin und Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1711 g gaben 0,2451 CO_2 und 0,0888 H_2O .

0,1824 g „ 0,2130 AgCl.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (122,5)

| | Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (122,5) | Gef. |
|----|--|-------|
| C | 39,18 | 39,07 |
| H | 5,76 | 5,80 |
| Cl | 28,95 | 28,89 |

Diese vermutlich reine d - β -Chlorbuttersäure schmolz bei $43-44,5^{\circ}$, während der Schmelzpunkt des Racemkörpers bei $16-16,5^{\circ}$ angegeben ist.¹⁾

Sie krystallisiert aus warmem Ligroin in ziemlich großen Prismen und ist hierin schwerer löslich als der Racemkörper. Für die optische Untersuchung haben wir die Lösung in Wasser benutzt. Die nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf zwei Präparate, von denen das erste zweimal und das andere zum drittenmal aus Ligroin krystallisiert war.

0,2222 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 2,2485 g. $d^{20} = 1,025$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $5,04^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 49,8^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$.

0,1316 g Substanz, Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,3483 g. $d^{20} = 1,025$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $4,95^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 49,5^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$.

Ferner wurde noch das Drehungsvermögen der Lösung in Toluol ermittelt.

0,1387 g Substanz, gelöst in Toluol. Gesamtgewicht 1,3576 g. $d^{20} = 0,890$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $4,24^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 46,6^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$.

Um das Drehungsvermögen des Natriumsalzes zu ermitteln, wurde die Säure bei 0° in der äquivalenten Menge n -Natronlauge gelöst. Die Lösung ist bei Zimmertemperatur hinreichend beständig.

0,0309 g Substanz, gelöst in n -Natronlauge. Gesamtgewicht 0,3397 g. $d^{20} = 1,06$. Drehung im $\frac{1}{2}$ dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $1,99^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 41,3^{\circ} (\pm 0,4^{\circ})$.

Silbersalz der d - β -Chlorbuttersäure.

0,5 g Säure wurde mit 1 ccm Wasser übergossen, auf 0° abgekühlt, durch Zusatz von 4,08 ccm n -Ammoniak

¹⁾ A. M. Cloves, diese Annalen **319**, 360 (1901).

(1 Mol.), das ebenfalls auf 0° abgekühlt worden war, gelöst und sofort durch eine starke, wäßrige Lösung von 0,8 g Silbernitrat (1,2 Mol.) gefällt. Wird das alsbald in feinen, farblosen Nadeln krystallisierende Silbersalz nach kurzem Stehen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, so hält es sich auch am Lichte ziemlich lange unverändert. Ausbeute gegen 90 Proz. d. Th. Zur Bestimmung von Silber und Chlor wurde das Salz in der üblichen Weise mit rauchender Salpetersäure im Rohr zersetzt.

0,1163 g gaben 0,0725 AgCl.

| Ber. für $C_4H_6O_2ClAg$ (229,4) | | Gef. |
|----------------------------------|-------|-------|
| Cl | 15,46 | 15,43 |
| Ag | 47,03 | 46,92 |

Auf dieselbe Weise läßt sich das sehr ähnliche racemische β -chlorbuttersaure Silber darstellen, von dem ebenfalls eine Analyse ausgeführt wurde.

0,2053 g gaben 0,1280 AgCl.

| Ber. für $C_4H_6O_2ClAg$ (229,4) | | Gef. |
|----------------------------------|-------|-------|
| Cl | 15,46 | 15,42 |
| Ag | 47,03 | 46,92 |

Eine andere Probe des aktiven Silbersalzes haben wir durch Zersetzung mit Salzsäure in bezug auf Silbergehalt und Drehungsvermögen ebenso analysiert, wie es früher für das aus Aminobuttersäure erhaltene aktive chlorbuttersaure Silber beschrieben wurde.

0,1301 g Silbersalz (entsprechend 0,0695 g d- β -Chlorbuttersäure), behandelt mit n-Salzsäure. Gesamtgewicht 1,4950 g. Berechnet für AgCl 0,0814 g, also Gewicht der Lösung 1,4136 g. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2,39° (\pm 0,02°) nach rechts. $d^{20} = 1,02$. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 47,7^\circ (\pm 0,2^\circ).$$

0,1301 g gaben 0,0812 AgCl.

| Ber. für $C_4H_6O_2ClAg$ (229,4) | | Gef. |
|----------------------------------|-------|-------|
| Ag | 47,03 | 46,97 |

Im Besitz größerer Mengen der stark drehenden d- β -Chlorbuttersäure haben wir endlich die früher nur

flüchtig studierte Verwandlung in 1- β -Oxybuttersäure wiederholt.

Die Oxybuttersäure wurde als Natriumsalz isoliert und analysiert.

0,0773 g gaben 0,0443 Na_2SO_4 .

| Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$ (126,1) | | Gef. |
|--|-------|-------|
| Na | 18,24 | 18,57 |

0,1201 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 1,2788 g.

$d^{20} = 1,048$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $0,43^\circ (\pm 0,02^\circ)$ nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -4,4^\circ (\pm 0,2^\circ).$$

Das Salz war also zu 70 Proz. racemisiert. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß bei der Krystallisation des Salzes, die für die völlige Reinigung unvermeidlich ist, der Racemkörper sich anreichert.

Darstellung einiger Aminosäuren aus den Phenylhydrazonen der Ketosäuren mit Aluminiumamalgam und Bereitung der optisch aktiven γ -Aminovaleriansäure;

von *Emil Fischer* und *Reinhart Groh*.

(Eingelaufen am 8. Juli 1911.)

Nach J. Tafel lassen sich die Phenylhydrazone durch Natriumamalgam und Essigsäure in Anilin und Amin spalten, und die Ausbeute ist so gut, daß manche Amine auf diese Weise am leichtesten darzustellen sind. Unbequemer wird die Methode bei Bereitung von Aminosäuren, weil ihre Trennung von den Natriumsalzen langdauernde Operationen nötig macht.

Da wir für die Studien über Waldensche Umkehrung größere Mengen der γ -Aminovaleriansäure nötig

hatten, die zuerst von Tafel¹⁾ aus dem Phenylhydrazon der Lävulinsäure dargestellt wurde, so haben wir eine bequemere Reduktionsmethode gesucht und in der Anwendung des Aluminiumamalgams gefunden. Auf dieselbe Weise lassen sich die Phenylhydrazone der Brenztraubensäure und des Acetessigesters in Alanin bzw. β -Aminobuttersäure überführen und wir glauben, daß die letztere auf diese Art nicht allein bequemer, sondern auch billiger darzustellen ist als aus der Crotonsäure.

Bei den Phenylhydrazonen der gewöhnlichen Ketone gelingt die Reaktion ebenfalls, wie wir an dem Derivat des Acetons festgestellt haben. Allerdings ist hier der Vorzug des Verfahrens nicht so in die Augen springend, weil die Produkte auch bei Anwendung von Natriumamalgam leicht zu isolieren sind.

Den Besitz größerer Mengen von γ -Aminovaleriansäure haben wir benutzt, um sie in die optisch aktiven Komponenten zu spalten. Das gelingt durch Krystallisation des Chininsalzes ihrer Benzoylverbindung.

Darstellung der γ -Aminovaleriansäure.

Für die Reduktion kann man das rohe Phenylhydrazon der Lävulinsäure benutzen, das beim Zusammenbringen einer wäßrigen Lösung von Lävulinsäure mit einer Lösung von Phenylhydrazin sofort ausfällt. Es genügt, dasselbe scharf abzusaugen, dann mit kaltem Wasser zu verreiben, wieder zu filtrieren und scharf abzupressen.

200 g Phenylhydrazon werden in 2 Liter Alkohol gelöst, mit 500 ccm Wasser vermischt und mit 70 g Aluminiumgrieß, der in der gewöhnlichen Weise mit Quecksilberchlorid amalgamiert ist, geschüttelt. Man bedient sich hierzu am besten einer gewöhnlichen Flasche von 4 Liter Inhalt, die noch einen seitlichen Tubus hat. Dieser wird mit einem Stopfen verschlossen, in dem zur Ab-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2415 (1886).

leitung des Wasserstoffs ein Gasleitungsrohr von etwa 35 cm steckt. Anfangs erwärmt sich die Flüssigkeit durch die bald eintretende Reaktion. Das Schütteln wird fortgesetzt, bis der größte Teil des Aluminiums oxydiert ist. Gewöhnlich reichen 15—20 Stunden aus.

Das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd läßt sich schwer filtrieren. Es ist daher viel ratsamer, zu zentrifugieren, wodurch die Trennung leicht gelingt. Nach Abgießen der Flüssigkeit wird der Schlamm nochmals mit Wasser angerührt und von neuem zentrifugiert. Wo keine Zentrifuge zur Verfügung steht, kann man sich durch Pressen helfen.

Die wäßrig-alkoholische Lösung wird nun durch Aufkochen mit wenig Tierkohle geklärt und das Filtrat am besten unter vermindertem Druck auf 150 ccm eingeeengt. Um den Rest des Anilins und gefärbte Produkte zu entfernen, wird die Lösung ausgeäthert und nach dem Abheben des Äthers mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt. Bei allmählichem Zusatz von Äther krystallisiert die Aminosäure in farblosen Drusen. Die Ausbeute betrug gegen 70 g oder 60 Proz. der Theorie.

Darstellung der β -Aminobuttersäure.

Für die Operation kann rohes Acetessigesterphenylhydrazon dienen, das man durch Zusatz der berechneten Menge Phenylhydrazin zu einer durch Eis gekühlten Lösung von Acetessigester in dem dreifachen Volumen Äther und Verdunsten der ätherischen Lösung unter vermindertem Druck bereitet hat.

110 g (0,5 Mol.) Hydrazon wurden in 440 ccm Alkohol gelöst und mit 55 g käuflichen Aluminiumspänen, die in gewöhnlicher Weise amalgamiert waren, versetzt, 200 ccm Wasser zugefügt, dann die Mischung mit Eis gekühlt und 6 Stunden stark gerührt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit zwischen 10 und 20° blieb. Die Abkühlung ist hier vorteilhaft, weil die Flüssigkeit sich sonst ziemlich stark erwärmt und dadurch die möglichst

zu vermeidende Bildung von Phenylmethylpyrazolon begünstigt wird.

Von jetzt an wurde das Gemisch in der vorerwähnten Schüttelflasche ohne Kühlung mit der Maschine 20 Stunden geschüttelt, dann nochmals mit 10 g amalgamierten Aluminiumspänen und 100 ccm Wasser versetzt und abermals 20 Stunden geschüttelt. Das Aluminium war jetzt bis auf einen kleinen Rest verbraucht. Nachdem das Gemisch mit 1400 ccm Wasser verdünnt war, wurde zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen, das Aluminiumhydroxyd mit 1,5 Liter warmem Wasser aufgeschlämmt und nach dem Abkühlen von neuem zentrifugiert. Zur Verseifung des Esters haben wir nun die fast klare, etwas gefärbte Gesamtflüssigkeit 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann unter vermindertem Druck auf 100 ccm eingedampft. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde abfiltriert, die Mutterlauge ausgeäthert, um den Rest von aromatischen Produkten zu entfernen, dann wiederum unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft und dieser in warmem Alkohol gelöst. Beim längeren Stehen in der Kälte schied sich die Aminobuttersäure als farblose, krystallinische Masse ab. Sie wurde filtriert, die Mutterlauge eingeeengt und dadurch eine zweite Krystallisation gewonnen. Die Gesamtmenge betrug 29 g oder 56 Proz. d. Th.

Die letzte Mutterlauge enthielt einen leichtlöslichen Sirup.

Zur Analyse wurde die Substanz in sehr wenig Wasser gelöst und durch Alkohol abgeschieden.

0,1632 g gaben 0,2784 CO₂ und 0,1275 H₂O.

0,1578 g „ 18,4 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 23° und 760 mm Druck.

| | Ber. für C ₄ H ₈ O ₂ N (103,1) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 46,56 | 46,53 |
| H | 8,80 | 8,74 |
| N | 13,59 | 13,22 |

Das Präparat zeigte nach vorhergehendem Sintern

den Schmelzp. 188—189° (193—194° korr.) und auch die sonstigen Eigenschaften der β -Aminobuttersäure.

Obige Darstellung halten wir zurzeit für die bequemste und billigste Methode zur Gewinnung der Aminosäure.

Bildung von Alanin aus Brenztraubensäurephenylhydrazon.

Die Operation wird erschwert durch die geringe Löslichkeit des Hydrazons. Deshalb wurden 10 g Hydrazon¹⁾ in 300 ccm warmem Alkohol gelöst, abgekühlt und nach Zusatz von 5 ccm Wasser und 6 g amalgamierten Aluminiumspänen auf der Maschine geschüttelt. Nach 4 Stunden wurden nochmals 5 ccm Wasser und nach weiteren 15 Stunden abermals 5 ccm Wasser und 1 g Aluminiumamalgam zugegeben. Nachdem von jetzt an noch 22 Stunden geschüttelt und der größte Teil des Aluminiums oxydiert war, wurde zentrifugiert. Da das Alanin in Alkohol sehr schwer löslich ist, so haben wir das Aluminiumhydroxyd noch zweimal mit 300 ccm kochendem Wasser ausgelaugt und auch hier die Trennung von Flüssigkeit und Niederschlag durch Zentrifugieren bewirkt.

Die Hauptmenge des Alanins war in dem ersten wäßrigen Auszug enthalten. Für seine Isolierung genügt Aufkochen mit wenig Tierkohle und Verdampfung des Filtrats unter vermindertem Druck.

Zur Reinigung wurde das Präparat in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Gesamtausbeute 2,75 g oder 55 Proz. der Theorie.

| | Ber. für $C_3H_7O_2N$ | Gef. |
|---|-----------------------|-------|
| C | 40,40 | 40,24 |
| H | 7,92 | 7,95 |

Das Verfahren hat keinen praktischen Wert, da man das Alanin viel leichter auf andere Weise erhält. Wir haben die Operation nur ausgeführt, um zu zeigen, daß die Methode auch bei α -Ketosäuren anwendbar ist.

¹⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2241 (1883).

Spaltung der Benzoyl- γ -aminovaleriansäure in die optisch aktiven Komponenten.

Die von Senfter und Tafel¹⁾ beschriebene racemische Benzoylverbindung wird mit besserer Ausbeute gewonnen, wenn die Benzoylierung nicht in alkalischer Lösung, sondern bei Gegenwart von Natriumbicarbonat vorgenommen wird, ähnlich wie es von E. Fischer²⁾ für die Darstellung des Benzoylalanins angegeben ist.

Aus 30 g Aminosäure erhielten wir 45 g Benzoylverbindung, die durch Auskochen mit Ligroin von Benzoessäure befreit war. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser betrug die Menge noch 35 g.

20 g inaktive γ -Benzoylaminovaleriansäure werden mit 34 g Chinin (mit 3 H₂O) in 140 ccm heißem Alkohol gelöst und 400 ccm heißes Wasser zugefügt. Beim Erkalten trübt sich die Mischung.

Fügt man jetzt einige Impfkristalle zu und läßt 15 Stunden im Eisschrank stehen, so scheidet sich das Chininsalz in feinen Nadeln aus. Es wird aus 70 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser in der gleichen Weise umkrystallisiert, und ist dann so rein, daß weiteres Umlösen keinen Zweck hat. Die Ausbeute betrug in der Regel 20 g.

Die Bereitung der Impfkristalle ist etwas mühsamer. Man muß dazu die oben erwähnte Lösung, die in der Kälte das Chininsalz als zähes Öl abscheidet, längere Zeit unter häufigem Reiben der Gefäßwände stehen lassen. Wie in vielen ähnlichen Fällen können bis zum Eintritt der Krystallisation Wochen vergehen. Sie hängt von Zufälligkeiten ab, die man nicht beherrscht.

Um aus dem Chininsalz die Benzoylverbindung zu gewinnen, wurden 20 g in 70 ccm warmem Alkohol gelöst, mit 400 ccm warmem Wasser versetzt, rasch abgekühlt und 34 ccm n-Natronlauge zugefügt. Das Chinin

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2313 (1894).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2454 (1899).

schied sich dabei milchig ab, ließ sich aber nach dem Abkühlen mit Eis und Schütteln mit Tierkohle filtrieren. Das Filtrat wurde mit 10 ccm 5n-HCl übersättigt, worauf bald die Krystallisation der aktiven Benzoyl- γ -aminovaleriansäure begann. Nach längerem Stehen in Eis betrug die Menge 4,5 g. Die unter stark vermindertem Druck eingeeengte Mutterlauge gab noch 2,5 g, so daß die Gesamtausbeute 7 g oder 70 Proz. der Theorie betrug.

Beide Krystallisationen zeigten das gleiche Drehungsvermögen, das sich auch bei weiterem Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht mehr änderte.

Für die Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1718 g gaben 0,4091 CO₂ und 0,1052 H₂O.

0,1500 g „ 8,3 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 23° und 767 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N (221,1) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 65,13 | 64,94 |
| H | 6,83 | 6,85 |
| N | 6,34 | 6,33 |

Die Substanz schmolz nach vorhergehendem Erweichen bei 131° (133° korr.), also fast bei der gleichen Temperatur wie der Racemkörper. Sie ist aber in Wasser etwas schwerer löslich und krystallisiert daraus in zentimeterlangen Nadeln. Aus einer Lösung von 1,62 g aktiver Substanz in 100 ccm heißem Wasser war nach 15 stündigem Stehen 1,12 g wieder ausgefallen.

Die Spaltung der inaktiven Benzoylverbindung kann auch mit dem Chinidinsalz ausgeführt werden, wobei ebenfalls die Verbindung der linksdrehenden Komponente auskrystallisiert. Da das Verfahren sonst keinen Vorteil vor der Chininmethode bietet, so verzichten wir auf die ausführliche Beschreibung.

0,1756 g Benzoylverbindung, gelöst in Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1,7569 g. $d_4^{20} = 0,8191$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,79° ($\pm 0,02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -21,9^\circ (\pm 0,2^\circ) \text{ in Alkohol.}$$

Drei weitere Bestimmungen an Substanz, die zum Teil aus dreimal umkrystallisiertem Chininsalz hergestellt und selbst mehrmals aus Wasser umkrystallisiert war, gaben innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert.

Die linksdrehende Benzoylverbindung entspricht der rechtsdrehenden und deshalb als d-Verbindung zu bezeichnenden γ -Aminovaleriansäure.

d- γ -Aminovaleriansäure.

Da die Benzoylverbindung schwer hydrolysiert wird, so haben wir 4,5 g mit 90 ccm 20 prozentiger Salzsäure 15 Stunden in einem Quarzkolben am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei das Hydrochlorid der Aminosäure krystallinisch zurückblieb. Seine wäßrige Lösung wurde zuerst ausgeäthert, um noch kleine Mengen von Benzoesäure und unveränderter Benzoylverbindung zu entfernen, dann mit Silberoxyd geschüttelt und in dem Filtrat das gelöste Silber durch Salzsäure genau ausgefällt. Beim Verdampfen des Filtrats unter vermindertem Druck blieb die freie Aminosäure krystallinisch zurück. Als ihre Lösung in wenig Wasser mit der achtfachen Menge Alkohol versetzt war, begann bald die Krystallisation und nach 10stündigem Stehen war der größte Teil (1,34 g) ausgefallen. Die zweite Krystallisation betrug 0,25 g und Zusatz von Äther gab noch 0,46 g. Gesamtausbeute 2,05 g oder 86 Proz. der Theorie.

Alle drei Krystallisationen zeigten nahezu die gleiche Drehung. Für die Analyse diente die erste Krystallisation nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator.

0,1676 g gaben 0,3148 CO_2 und 0,1438 H_2O .

0,1557 g „ 16,4 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 22° und 751 mm Druck.

| | Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (117,1) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 51,24 | 51,23 |
| H | 9,48 | 9,60 |
| N | 11,96 | 11,85 |

Das Präparat schmolz beim raschen Erhitzen unter Gasentwicklung gegen 209° (214° korrr.). Ebenso verhält sich übrigens der Racemkörper und die Angabe von Tafel über den Schmelzp. 193° (unkorr.) ist offenbar auf andere Art des Erhitzens und Zersetzung der Substanz zurückzuführen.

Für die optische Untersuchung diente die analysierte Substanz.

0,1354 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1,3562 g. $d_4^{20} = 1,0237$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $1,23^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 12,0^{\circ} (\pm 0,2^{\circ}).$$

Die oben erwähnten späteren Krystallisationen der Aminosäure zeigten innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Drehung. Da bei dem langen Kochen mit Salzsäure eine partielle Racemisierung erfolgt sein konnte, so haben wir die Aminosäure in die Benzoylverbindung zurückverwandelt und diese optisch geprüft. Gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = - 21,7^{\circ} (\pm 0,4^{\circ}).$$

Wir glauben, aus diesem Resultet den Schluß ziehen zu dürfen, daß auch die freie Aminosäure optisch ziemlich rein gewesen ist.

l-γ-Aminovaleriansäure.

Ihre Benzoylverbindung befindet sich in der ersten Mutterlauge, die nach dem Auskrystallisieren des Chininsalzes ihres optischen Antipoden bleibt, und wird daraus in der gleichen Weise wie der Antipode isoliert. Das Rohprodukt enthielt ungefähr 30 Proz. Racemkörper. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser läßt sich dieser zum größten Teil entfernen. Aber dieses Reinigungsverfahren ist mit so großen Verlusten verbunden, daß es sich für die praktische Darstellung nicht eignet. Leider haben wir auch kein krystallisiertes Alkaloidsalz gefunden, das für diesen Zweck paßt. Wir mußten uns

deshalb damit begnügen, in größerer Menge durch Umlösen aus Wasser ein Präparat von

$$[\alpha]_D^{20} = + 16,5^{\circ}$$

darzustellen, mit dem auch die Analyse ausgeführt wurde.

0,1615 g gaben 0,3850 CO₂ und 0,1004 H₂O.

0,1504 g „ 8,5 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 19° und 758 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N (221,1) | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 65,13 | 65,02 |
| H | 6,84 | 6,96 |
| N | 6,34 | 6,50 |

0,1158 g Substanz, gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1,1530 g. $d_4^{20} = 0,8191$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,36° ($\pm 0,02^{\circ}$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 16,5^{\circ} (\pm 0,2^{\circ}).$$

Aus einer solchen Benzoylverbindung wurde die freie linksdrehende γ -Aminovaleriansäure bereitet. Sie war natürlich auch durch Racemkörper verunreinigt, der sich in den ersten Krystallisationen anhäufte.

Für die Analyse diente ein Präparat von

$$[\alpha]_D^{20} = - 5,3^{\circ} (\pm 0,2^{\circ}).$$

0,1647 g gaben 0,3100 CO₂ und 0,1391 H₂O.

0,1501 g „ 15,8 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 23° und 761 mm Druck.

| | Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₂ N (117,1) | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 51,24 | 51,33 |
| H | 9,47 | 9,45 |
| N | 11,96 | 11,95 |

Aus den Mutterlauge haben wir zwei weitere Krystallisationen von

$$[\alpha]_D^{20} = - 8,6^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$$

und

$$[\alpha]_D^{20} = - 10,7^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$$

erhalten.

(Geschlossen den 11. August 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.